

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 12

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ENTRAÎNEMENT DES
SUCRES ET DES POLYOLS
HYDROXYDES MÉTALLIQUES
EN MILIEU ALCALIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Mars 1932

PAR

JEAN COURTOIS

PHARMACIEN

LICENCIÉ-ES-SCIENCES

INTERNE LAURÉAT (MÉDAILLE D'OR) DES HOPITAUX DE PARIS

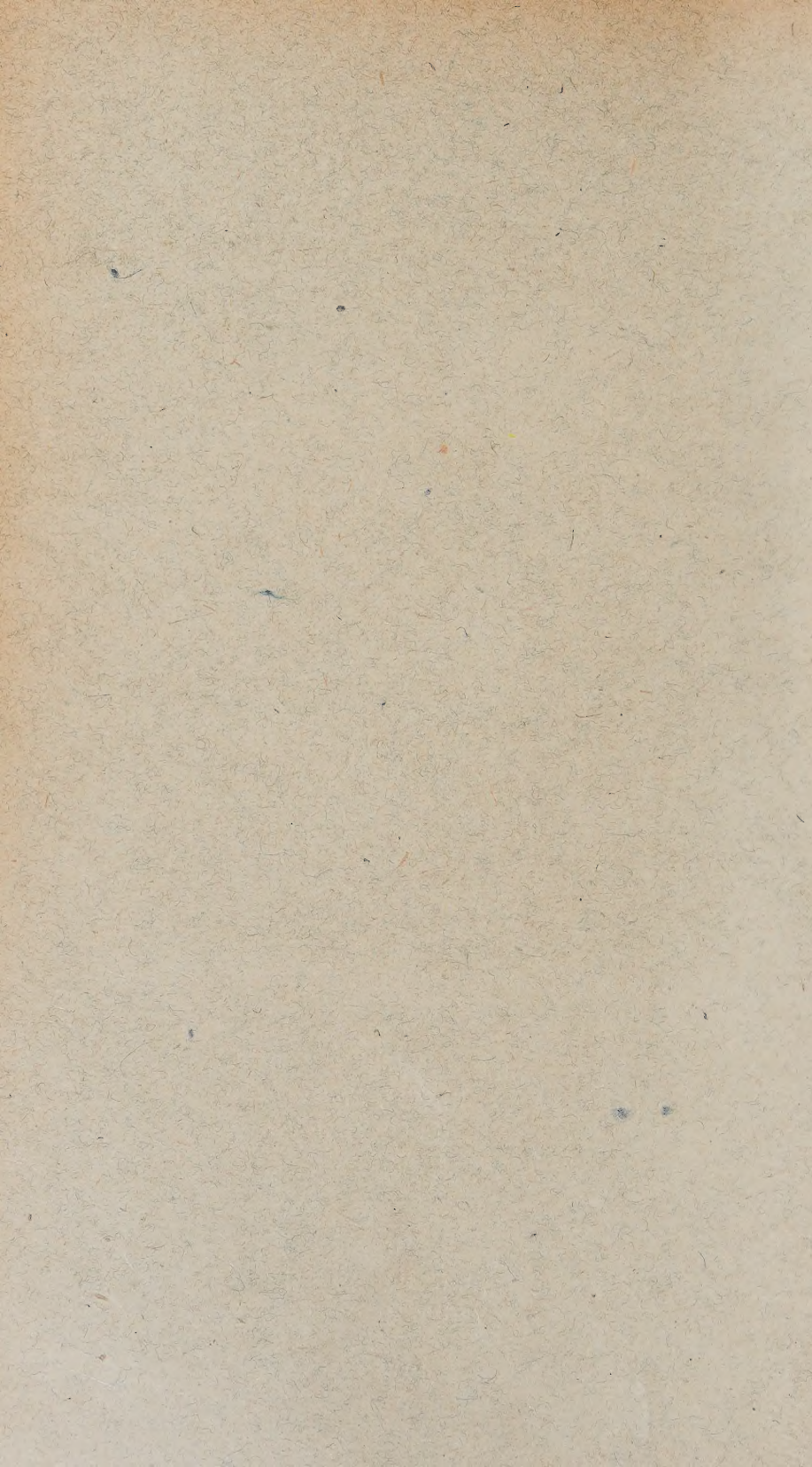
JURY

MM. HÉRISSEY, *Président.*
BACH, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

PARIS

SOCIÉTÉ DE L'IMPRIMERIE NOUVELLE
77, AVENUE D'ITALIE, 77.

1932



UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1931-1932

N° 12

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE L'ENTRAÎNEMENT DES
SUCRES ET DES POLYOLS
HYDROXYDES MÉTALLIQUES
EN MILIEU ALCALIN

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Mars 1932

PAR

JEAN COURTOIS

PHARMACIEN

LICENCIÉ-ES-SCIENCES

INTERNE LAURÉAT (MÉDAILLE D'OR) DES HOPITAUX DE PARIS

JURY

MM. HÉRISSEY, *Président.*
BACH, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

PARIS
SOCIÉTÉ DE L'IMPRIMERIE NOUVELLE
77, AVENUE D'ITALIE, 77

1932

PERSONNEL DE LA FACULTE DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUERIN, Doyen, *, O I.
P. LEBEAU, Assesseur, O *, I.
G. DURSANT, Secrétaire, *, I.

Professeurs

MM. GUERIN, *, I.	Botanique générale.
BEHAL, Membre de l'Institut,	
G. O. *, I	Chimie organique.
PERROT, O. *, I	Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIERE, O. *, I.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, I	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, *, I.	Chimie analytique.
GORIS, *, I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, *, I.	Physique.
DAMIENS, *, I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. *, I.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, *, I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, I.	Professeur sans chaire.

Doyen Honoraire : M. RADAIS, O *, I.

Professeurs Honoraires : MM. A. VILLIERS, *, I.
DELEPINE, O *, I.
GUERBET, O *, I.

Chargés de cours

MM. Marc HONORAT, *, I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. *, I.	Pharmacodynamie.
DELABY, *, I.	Minéralogie.
BACH, I.	Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, *, I.	MM. MASCRE, I.	MM. BEDEL, I.
PICON, I.	FLEURY, I.	REGNIER, I.
	BACH, I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, I., agrégé chargé des	
T.P. de 1 ^{re} année	Chimie générale.
FLEURY, I. et REGNIER, I.,	
agrégés, chargés des tra-	
vaux de	Chimie analytique.
SOUEGES, I.	Micrographie.
LEROUX, I.	Physique.
DEVAL, I.	Microbiologie.
DELABY, *, I., PICON, I.	
et MASCRE, I., agrégés	
chargés des	Travaux généraux de 4 ^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, I.



A LA MEMOIRE
DE M. LE PROFESSEUR L. GRIMBERT

A M. LE PROFESSEUR H. HERISSEY
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PHARMACIEN DES HOPITAUX DE PARIS
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Hommage de respectueuse reconnaissance

A M. PAUL FLEURY
PROFESSEUR AGRÉGÉ PRÈS LA FACULTÉ DE PHARMACIE
PHARMACIEN EN CHEF DES ASILES DE LA SEINE

*qui nous a constamment dirigé au cours
de ce travail, hommage de profonde
reconnaissance.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES DEUX GRANDS-PERES
EMILE COURTOIS ET JEAN THURISSET

A MON PERE LÉON COURTOIS

PHARMACIENS

*qui m'ont inculqué mes premières
notions de pharmacie, hommage de
filiale reconnaissance.*

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS

Contribution à l'étude de l'entraînement des
SUCRES et des POLYOLS
par les HYDROXYDES MÉTALLIQUES
eu milieu Alcalin

INTRODUCTION

Le but principal de ce travail est l'étude de l'entraînement des sucres et des polyols par différents hydroxydes métalliques en milieu alcalin (barytique, sodique et ammoniacal). Nous avons cherché à étendre la réaction dite de SALKOWSKI (23) à d'autres métaux lourds que le cuivre.

SALKOWSKI a montré, en 1879, que, si à une solution sucrée additionnée de sulfate de cuivre, on ajoute un excès d'alcali, le sucre se trouve fixé partiellement ou totalement par le précipité formé.

En 1930, MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) ont entrepris une étude méthodique et détaillée de cette réaction, déterminant l'influence du mode opératoire et de la concentration des réactifs sur l'entraînement du sucre. D'autre part, ils ont montré que ce phénomène n'était pas spécifique du glucose et pouvait être généralisé à tous les sucres et polyols étudiés. Dans la première partie de ce travail, nous avons recherché si, en remplaçant le sulfate de cuivre par des sels de métaux différents, nous pouvions mettre en évidence des phénomènes d'entraînement similaires. Ayant constaté la généralité de ce phénomène pour tous les métaux utilisés, nous en avons étudié les différentes modalités pour un certain nombre de métaux, donnant de forts pourcentages d'entraînement.

D'autre part, la propriété que possède l'acétate de plomb

ammoniacal d'entraîner les sucres est de découverte et d'application relativement anciennes; cependant, en 1907, M. G. MEILLÈRE (22) a montré qu'en milieu ammoniacal, différents autres sels métalliques étaient susceptibles d'entraîner les sucres et les polyols. En collaboration avec M. P. FLEURY (23), il a d'ailleurs utilisé cette propriété pour précipiter l'inositol de certains liquides biologiques par l'intermédiaire de sels de plomb et de cadmium en milieu ammoniacal.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié l'entraînement des sucres par les hydroxydes métalliques en milieu ammoniacal et mis en évidence l'analogie existant entre ces entraînements en milieu ammoniacal et ceux obtenus en milieu barytique ou sodique.

Nous avons également étudié un phénomène interférent : la redissolution partielle ou totale du précipité d'hydroxyde dans un excès de solution alcaline sucrée nous a amené à considérer cette réaction sous son aspect colloïdal.

Avant de commencer l'exposé de notre travail, nous tenons à rendre un respectueux hommage à la mémoire du regretté professeur L. GRIMBERT, pour la bienveillance avec laquelle il nous avait accueilli dans son laboratoire. Nous exprimons toute notre respectueuse reconnaissance à M. le Professeur HÉRISSEY, qui, après la mise à la retraite de M. le Professeur GRIMBERT, nous a fait le grand honneur de nous admettre au nombre de ses élèves et ne nous a pas ménagé ses encouragements bienveillants au cours de la poursuite de nos recherches.

Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à M. le Professeur agrégé BACH, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury de notre thèse et qui nous a témoigné un si bienveillant intérêt au cours de nos cinq années d'internat, effectuées dans son service à l'Hôpital Tenon.

Toute notre gratitude va à M. le Professeur Agrégé P. FLEURY, qui a dirigé constamment nos recherches et nous a prodigué sans compter ses encouragements précieux, mettant à notre profit sa haute culture scientifique et sa profonde expérience du laboratoire. Nous tenons à lui exprimer ici, pour tout l'intérêt qu'il veut bien nous témoigner, nos sentiments de profonde et inaltérable reconnaissance.

Nous adressons aussi à M. POIROT, assistant du Cours de Chimie biologique, l'expression de notre vive gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous porter.

CHAPITRE I

EXTENSION AUX DIFFERENTS HYDROXYDES DES METAUX LOURDS DE LA CAPACITE D'ENTRAINEMENT DU GLUCOSE ET DU MANNITOL EN MILIEU ALCALIN

Dans la première partie de ce travail, nous avons recherché si le phénomène découvert par SALKOWSKI (23), et dont les modalités ont été étudiées par MM. FLEURY et AMBERT (12), était ou non susceptible d'être généralisé à d'autres métaux.

Dans ce but, nous avons étudié l'action de deux solutions alcalines : celles de soude et de baryte, sur la solution aqueuse d'un nitrate métallique en présence d'un sucre ou d'un polyol.

Au cours de ces recherches, nous avons considéré la réaction sous un double point de vue.

a) *Qualitatif*. — Le sucre ou le polyol se trouve-t-il entraîné avec le précipité d'hydroxyde métallique formé.

b) *Quantitatif*. — S'il est entraîné, quel est le pourcentage de cet entraînement en opérant dans des conditions identiques de concentration et de mode opératoire. Dans ce but, nous nous sommes fixés une technique que nous avons rigoureusement suivie dans tout ce groupe d'expériences.

TECHNIQUE UTILISEE. — Dans un flacon jaugé de 100 cm³ maintenu dans la glace, ceci pour opérer le plus près possible de 0 degré, de façon à réduire au minimum l'action destructrice des alcalis sur les sucres réducteurs, nous mesurons : 10 cm³

d'une solution à 10 p. 100 de sucre ou de polyol. (Dans les différentes expériences de ce chapitre, nous avons utilisé comme sucre le glucose et comme polyol le mannitol).

10 cm³ d'une solution aqueuse du nitrate du métal étudié, cette solution étant équimoléculaire avec le glucose à 10 p. 100⁽¹⁾ c'est-à-dire contenant par litre :

$$\frac{\text{poids moléculaire du nitrate} \times 100}{180}$$

180

Selon que l'alcali utilisé s'est trouvé être la soude ou la baryte, notre façon d'opérer a été légèrement différente.

A) EXPERIENCES AVEC LA SOUDE. — Deux cas se sont tout d'abord présentés :

1^{er} CAS. — L'hydroxyde métallique précipité est insoluble dans un excès de soude.

2^e CAS. — L'hydroxyde métallique précipité possède un caractère acide et se redissout dans un excès de soude.

1^{er} CAS. — (Le plus général). Nous ajoutons 80 cm³ de soude normale au mélange de la solution glucidique et de la solution de nitrate métallique. En opérant de cette façon, les hydroxydes précipités se sont comportés de trois façons différentes.

1) *Le précipité formé ne s'est pas redissous, nous l'éliminons par filtration.*

Une portion aliquote du filtrat est recueillie, et son alcalinité titrée par une solution acide, en présence d'hélianthine ou de phtaléine du phénol comme indicateur coloré. Une autre portion du filtrat identique à la première est alors neutralisée avec une solution titrée d'acide sulfurique, et amenée avec de l'eau distillée à un volume déterminé; nous dosons alors dans cette solution le glucose ou le man-

(1) Le poids moléculaire du mannitol étant de 182 contre 180 pour le glucose, nous avons utilisé avec ces deux corps les mêmes solutions de nitrates métalliques.

nitol⁽²⁾. Nous n'avons pas effectué la neutralisation directe en présence d'indicateur coloré sur la solution servant à effectuer les dosages, l'hélianthine et surtout la phénolphthaleine en solution alcoolique entraînant des causes d'erreur importantes dans les dosages par mercurimétrie.

2) *Le précipité formé s'est partiellement redissous dans l'excès d'alcali.*

Cette redissolution de l'hydroxyde métallique, en présence de sucre ou de polyol, dans un excès d'alcali avait déjà été observée par MM. FLEURY et AMBERT avec le cuivre et désignée par ces derniers sous le nom de peptisation.

Nous avons retrouvé ce phénomène avec de nombreux métaux, le métal étant caractérisé dans le filtrat par ses caractères analytiques généraux (précipitation par l'hydrogène sulfuré en milieu acide, neutre ou alcalin selon le cas).

Lorsque l'hydroxyde métallique est coloré sa redissolution est caractérisée par une coloration plus ou moins intense du liquide surnageant (verte foncée avec le nickel-violet pour le chrome, rouge foncée avec le fer, etc...).

Nous étudierons d'ailleurs dans un chapitre ultérieur ce phénomène de redissolution du précipité.

Lorsque nous nous sommes trouvés en présence de ce phénomène, nous avons constatés que lors de la neutralisation du filtrat, l'hydroxyde métallique était à nouveau précipité⁽³⁾. Après repos d'une certaine durée à la glacière, de façon à permettre la floculation et la sédimentation du précipité, ce dernier est séparé facilement par centrifugation ou même par filtration.

(2) Les dosages de glucose ont été effectués par la méthode LEHMANN, modifiée par FLEURY et BOUTOT, ceux du mannitol par la méthode mercurielle de FLEURY et MARQUE. Les principes et les techniques de ces deux méthodes sont exposées dans la thèse de P. AMBERT (1) et dans les mémoires originaux suivants : pour la méthode Lehmann : P. FLEURY et L. BOUTOT (10), *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1922, (7), 26, 209, et pour la méthode mercurielle de dosage des polyols, P. FLEURY et J. MARQUE (11), *Journ. de Pharm. et de Chim.* 1929, 10, 241-292, et J. MARQUE. Contribution à l'étude de l'oxydimétrie du mercure, action du chloriodomercurate de potassium alcalin sur les polyols et les corps voisins, applications analytiques. *Thèse Doct. Pharm.*, Paris, 1929.

(3) Nous avons suivi la technique préconisée dans le cas du cuivre qui nous a pleinement réussi avec des métaux différents.

Comme dans le cas précédent, le glucose ou le mannitol a été dosé dans le filtrat neutralisé, mais ici, après élimination de l'hydroxyde métallique redissous.

3) *Le précipité formé s'est entièrement redissous.*

Cette redissolution étant fonction de la concentration de la solution du sucre ou du polyol, nous avons recommencé l'expérience en diminuant la concentration de ce dernier et utilisant 10 cm³ d'une solution à 1 p. 100 de glucose ou de mannitol. En opérant ainsi, l'hydroxyde ne s'est pas totalement redissous lorsque nous avons employé le glucose, et ce dernier a été dosé dans le filtrat en utilisant la technique du paragraphe précédent. Il en a été de même avec le mannitol, bien que ce dernier produise toujours une redissolution plus considérable que le glucose.

2^e CAS. — *L'hydroxyde métallique est soluble dans un excès d'alcali.*

Nous calculons alors la quantité de soude normale nécessaire pour neutraliser l'anion NO³ du sel métallique, soit n cm³ ce chiffre, nous ajoutons alors n+1 cm³ de soude normale au mélange glucide + nitrate métallique et complétons à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

La précipitation est donc effectuée en milieu légèrement alcalin, le filtrat renferme toujours un peu d'hydroxyde redissous, éliminé lors de la neutralisation.

Nous avons employé cette méthode avec les nitrates de plomb, aluminium et zinc.

B) EXPERIENCES AVEC LA BARYTE. — Le mode opératoire est identique à celui suivi avec la soude, nous employons 80 cm³ d'eau de baryte normale ou amenée à normalité, à partir d'une solution barytique conservée à l'étuve à + 40°⁽⁴⁾.

Le filtrat est neutralisé avec une solution sulfurique et le sulfate de baryum précipité séparé par filtration. La redissolution de l'hydroxyde métallique dans un excès de baryte est souvent nulle, presque toujours réduite et jamais totale.

Nous allons maintenant indiquer les résultats de nos diverses expériences, les pourcentages d'entraînement sont établis relativement au sucre ou au polyol contenu dans le mélange liquide

(4) Cette solution conservée à l'étuve à 40° est sensiblement 1,5 N.

+ précipité; en effet le volume du précipité est relativement réduit et difficilement appréciable avec certitude. D'ailleurs, l'erreur commise ne peut que masquer un léger entraînement du glucide, elle n'est donc pas susceptible de nous faire conclure à un entraînement dans les cas douteux. Il en sera de même tout au long de ce travail, sauf dans certaines expériences où nous l'indiquerons.

SOLUTIONS UTILISEES. — I. — Glucose ou mannitol à 10 p. 100 conservés sous toluène, vérifiés au polarimètre ou par une méthode chimique.

II. — Solutions de nitrates métalliques équimoléculaires avec le glucose à 10 p. 100.

Voici les titres de ces différentes solutions.

Solution de nitrate de mercure $(\text{NO}^3)^2 \text{Hg}$ à 180 gr. par litre dissous dans de l'eau légèrement nitrique (1 p. 1000) de façon à éviter sa dissociation.

Solution de nitrate de plomb $(\text{NO}^3)^2 \text{Pb}$ à 183 g p. 1000.

Solution de nitrate d'argent $\text{NO}^3 \text{Ag}$ à 94 g 4 p. 1000.

Solution de nitrate neutre de bismuth $(\text{NO}^3)^3 \text{Bi} + 5\text{H}^2\text{O}$ à 268 gr. 88 p. 1000⁽⁵⁾.

Solution de nitrate de cadmium $(\text{NO}^3)^2 \text{Cd} + 4\text{H}^2\text{O}$ à 171 g. 1 p. 1000.

Solution de nitrate de fer $(\text{NO}^3)^3 \text{Fe} + 9\text{H}^2\text{O}$ à 224 g. p. 1000.

Solution de nitrate de chrome $(\text{NO}^3)^3 \text{Cr} + 9\text{H}^2\text{O}$ à 222 g. 20 p. 1000.

Solution de nitrate d'aluminium $(\text{NO}^3)^3 \text{Al} + 9\text{H}^2\text{O}$ à 387 g. p. 1000.

Solution de nitrate de zinc $(\text{NO}^3)^2 \text{Zn} + 6\text{H}^2\text{O}$ à 165 g. p. 1000.

Solution de nitrate de nickel $(\text{NO}^3)^2 \text{Ni} + 6\text{H}^2\text{O}$ à 161 g. 6 p. 1000.

Solution de nitrate de cobalt $(\text{NO}^3)^2 \text{Co} + 6\text{H}^2\text{O}$ à 161 g. 6 p. 1000.

(5) Le nitrate neutre de Bismuth se dissociant en solution aqueuse, nous avons préparé une solution nitrique d'acidité analogue à celle du Codex 1908, (p. 87).

Nitrate neutre de bismuth	134 gr. 4
Acide nitrique officinal	41 gr. 50
Eau distillée Q.S.	500 cc.

Solution de nitrate de cuivre $(\text{NO}^3)^2 \text{Cu} + 6 \text{H}^2\text{O}$ à 164 g.
p. 1000.

III. — Soude et baryte normales.

Nous avons ainsi obtenu les pourcentages d'entraînement consignés dans les tableaux suivants.

TABLEAU I

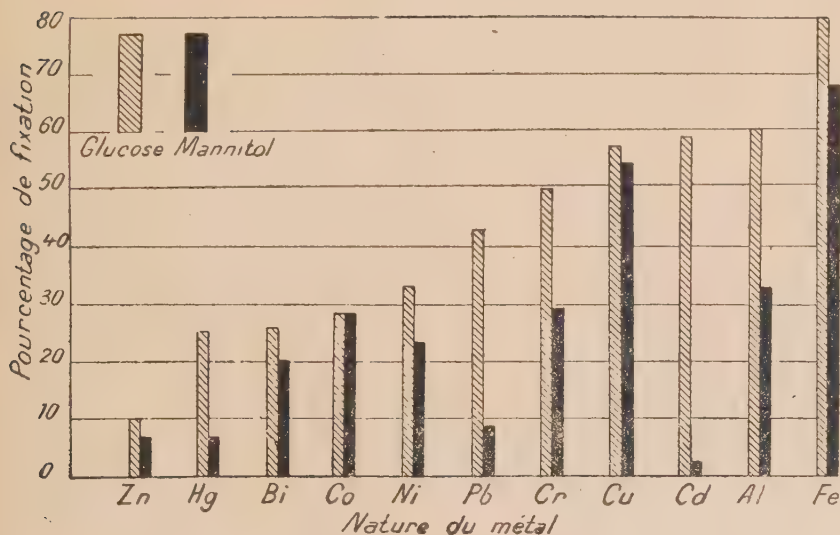
Nitrate utilisé	Soude + glucose ou mannitol à 10 p. 100		redissolution de l'hydroxyde
	Entraînement p. 100 Glucose	Mannitol	
Mercure	9,2	3	nulle
Plomb	12	14	faible
Argent	19	11,3	nulle
Bismuth	16	18	faible
Cadmium	25	14	nulle
Fer			totale
Chrome			totale
Aluminium	11,5	18	faible
Zinc	8	10	faible
Nickel	10	4	faible
Cobalt	14	7	abondante
Cuivre	33	15	abondante

TABLEAU II

Nitrate utilisé	Soude + Glucose ou mannitol à 1 p. 100		Redissolution de l'hydroxyde
	Entraînement p. 100 Glucose	Mannitol	
Fer	70	76	partielle
Chrome	63	71	partielle
Cobalt	28		faible
Cadmium	20		nulle
Nickel	40		infime

TABLEAU III

Nitrate utilisé	Baryte N + Glucose ou mannitol à 10 p. 100		Redissolution de l'hydroxyde
	Entraînement p. 100 Glucose	Mannitol	
Mercure	26	6	nulle
Plomb	43	7	import.
Argent ⁽⁶⁾		10	nulle
Bismuth	26	20	faible
Cadmium	58,5	2,5	nulle
Fer	78	67	import.
Chrome	49	29,5	import.
Aluminium	59	32	import.
Zinc	11,5	5,6	faible
Nickel	34	22	import.
Cobalt	28	28	import.
Cuivre	57	54	import.



(6) En milieu barytique, nous avons observé une réduction rapide de l'argent par le glucose. En essayant de régénérer le glucose du précipité par HCl, le bilan est resté négatif; un essai avec un sucre non réducteur : saccharose, nous a donné les mêmes résultats négatifs.

ESSAIS DE REGENERATION DU GLUCOSE DES PRECIPITES. — Avant de pouvoir conclure à un entraînement du glucose ou du mannitol par le précipité d'hydroxyde métallique formé, il nous fallait vérifier que le glucide qui avait disparu du filtrat pouvait être retrouvé dans le précipité. Dans ce but, nous avons effectué la somme glucide du précipité + glucide résiduel du liquide surnageant et vérifié que cette quantité était sensiblement égale à celle mise en œuvre.

Pour ces expériences, nous avons choisi le glucose, qui, plus labile en milieu alcalin que le mannitol, était plus susceptible d'être détruit que ce dernier; en outre, nous avons utilisé comme sels métalliques, les nitrates de trois métaux ayant donné de forts pourcentages d'entraînement et choisis dans trois groupes différents : le cadmium, le fer et le nickel.

I. — EXPERIENCES AVEC LE NITRATE DE CADMIUM. — Dans un flacon jaugé de 50 cm³ maintenu dans la glace, nous mesurons dans l'ordre :

Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Solution de nitrate de Cadmium à 10 p. 100	6,5 cm ³
Baryte N Q.S.	50 cm ³

La totalité du produit de la réaction est immédiatement centrifugé; le liquide surnageant décanté, est amené, par addition d'eau distillée, au volume de 50 cm³, et le glucose dosé après neutralisation par l'acide sulfurique et filtration.

D'autre part, le culot de centrifugation est traité par 10 cm³ d'acide sulfurique à 20 p. 100 en volume, le sulfate de baryum formé est séparé par filtration; le filtrat additionné des eaux de lavage du précipité est alors traité par un courant d'hydrogène sulfuré, le cadmium est précipité à l'état de sulfure. ce dernier est éliminé par filtration; le filtrat ainsi que les eaux de lavage du précipité sont alors disposés dans une fiole de KITASATO reliée à une trompe à eau, l'hydrogène sulfuré est éliminé par un violent courant d'air, dix minutes suffisent pour cette opération, le glucose est ensuite dosé après neutralisation du liquide obtenu.

Nous avons obtenu :

Glucose du liquide surnageant	261 mg.
Glucose régénéré du précipité	218 mg
Total	479 mg.

sur 500 mg. mis en œuvre, ce qui donne une récupération de 95,7 p. 100.

II. — EXPERIENCE AVEC LE NITRATE FERRIQUE. — La précipitation est effectuée dans les conditions suivantes :

Solution de nitrate ferrique à 224 g. p. 1000	5 cm ³
Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Baryte N Q. S.	50 cm ³

Après agitation de cinq minutes, la totalité du produit de la réaction est centrifugée.

Le liquide surnageant recueilli, amené à 50 cm³, est neutralisé par l'acide sulfurique et le glucose y est dosé. Le culot de centrifugation est traité par 10 cm³ d'acide sulfurique à 20 p. 100, un excès d'acide étant nécessaire ou préjugé tel pour libérer le glucose fixé sur le précipité d'hydroxyde ferrique et de baryte. Après avoir éliminé le sulfate de baryum par filtration, nous nous trouvons en présence d'une solution légèrement sulfurique contenant du glucose et du fer, soit salifié par l'acide sulfurique, soit à l'état d'hydroxyde ferrique colloïdal.

Pour précipiter le cation ferrique⁽⁷⁾ sans entraîner de glucose, nous avons rencontré quelques difficultés : nous ne pouvions recourir à la précipitation du fer à l'état d'hydroxyde par l'ammoniaque, l'hydroxyde adsorbant du glucose en milieu ammoniacal, comme nous l'étudierons dans un chapitre ultérieur. Nous avons alors pensé neutraliser l'excès d'acide sulfurique avec du carbonate de calcium, puis, employant un excédent de ce dernier, facilement séparable de par son insolubilité, précipiter le fer à l'état de carbonate ferrique, mais dans ce cas également le glucose est adsorbé comme nous avons pu le vérifier par l'expérience ci-dessous.

Nous avons effectué la double décomposition Carbonate de calcium + nitrate ferrique en milieu glucosé de la façon suivante :

(7) La précipitation du fer est nécessaire pour utiliser la méthode de dosage Lehmann. a) Les sels ferriques déplacent l'iode de l'iodure de potassium en milieu acide; b) l'oxydure cuivreux formé réduit les sels ferriques en milieu acide à l'état ferreux et passe à l'état de sel cuivrique; c) le virage est très difficile à saisir par suite de la teinte rouge intense du sulfocyanure ferrique formé.

Nous mélangeons successivement :

Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Nitrate de fer à 22,4 p. 100	10 cm ³
Carbonate de calcium	5 gr.
Eau distillée Q. S.	100 cm ³

Le précipité de carbonate ferrique retient, dans ces conditions, 20 p. 100 du glucose.

Nous avons alors pensé à éliminer le fer à l'état de phosphate en milieu acétique; une expérience témoin nous ayant montré qu'en précipitant le nitrate de fer dans une solution glucosée par la solution phosphorique suivante à l'ébullition :

Phosphate monosodique	1 gr.
Phosphate disodique	1 gr.
Acétate de soude	2 gr.
Eau Q. S.	25 cm ³

l'entraînement du glucose par le précipité était extrêmement faible. Cette méthode nous a donné de bons résultats, mais nous lui avons préféré la suivante qui présente l'avantage de n'introduire dans le milieu aucun solide et de donner le sucre en solution pure.

Le culot de centrifugation est mis en suspension dans de l'eau distillée et traité par un double courant d'hydrogène sulfuré et d'anhydrique carbonique provenant, par l'intermédiaire d'un tube en T, des appareils générateurs de ces deux gaz.

Le précipité de carbonate de baryte et de sulfure de fer est lavé à l'eau bouillante; le sulfure de fer étant susceptible, particulièrement au début de l'opération où il se trouve à l'état colloïdal et en milieu encore alcalin, d'adsorber une quantité assez importante de glucose. Nos essais témoins nous ont permis de constater que tout le glucose pouvait ainsi être récupéré, l'eau bouillante éluant le glucose fixé sur le précipité.

Le filtrat, additionné des eaux de lavage, contient du bicarbonate de baryte (action prolongée de l'anhydride carbonique sur le carbonate de baryum formé).

Nous pouvions l'éliminer en le décomposant par ébullition, mais au risque de provoquer une altération du glucose par chauffage. Nous avons préféré le décomposer par l'acide sulfurique à 20 p. 100 en présence d'hélianthine. Après filtration, la solution est débarrassée des dernières traces d'hydrogène sulfuré par un violent courant d'air. En opérant ainsi, dans

des expériences témoins, : nous avons pu retrouver 98 p. 100 du glucose mis en œuvre.

En appliquant cette méthode à la récupération du glucose du culot de centrifugation, nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour le liquide surnageant	175 mg. de glucose
Pour le précipité	327,5 mg. de glucose

Total 502,5 mg.

sur 500 mis en œuvre.

Aux erreurs d'expérience près, nous retrouvons sensiblement tout le glucose mis en œuvre.

III. — EXPERIENCE AVEC LE NITRATE DE NICKEL. —

La précipitation a été effectuée dans les conditions suivantes :

Solution de nitrate de nickel à 161 g., 6 p. 100 . .	5 cm ³
Solution de glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Solution de baryte normale Q. S.	50 cm ³

Après centrifugation du produit de la réaction, le liquide surnageant est traité comme dans les deux expériences précédentes. Le culot de centrifugation, délayé dans de l'eau distillée, est, comme dans le cas de l'élimination du fer, soumis à l'action d'un courant d'anhydride carbonique et d'hydrogène sulfuré mélangés. Le précipité formé est lavé à l'eau bouillante, cette eau contenant de l'acide sulfurique qui décompose le carbonate de baryum du précipité et ne dissolvant pas le sulfure de nickel, facilite la libération du glucose adsorbé par ce dernier. L'excès de bicarbonate de baryum du filtrat, qui n'a pas été décomposé par l'acide sulfurique des eaux de lavage, est neutralisé par l'acide à 20 p. 100, l'excès d'hydrogène sulfuré est éliminé par un courant d'air et le glucose dosé. Nous avons obtenu :

Glucose du liquide surnageant	337 mg.
Glucose récupéré du précipité	152 mg.

Total 489 mg.

soit 97, 8 p. 100 du glucose récupéré.

Nous avons également essayé de traiter le culot de centrifugation par l'acide sulfurique, filtrer, neutraliser l'excès d'acide et précipiter le nickel par l'hydrogène sulfuré en milieu légèrement alcalin. Mais le précipité de sulfure de nickel formé en

milieu alcalin retient une certaine quantité de glucose, et nous n'avons récupéré dans ce cas que 94,1 p. 100 du glucose mis en œuvre.

CONCLUSIONS A TIRER DES DIFFERENTES EXPERIENCES DE CE CHAPITRE

1) L'hydroxyde de cuivre n'est pas le seul à présenter la propriété de fixer le glucose et le mannitol en milieu alcalin. Nous avons pu constater que cette propriété se retrouve avec tous les hydroxydes étudiés et parfois d'une façon plus marquée qu'avec le cuivre.

2) Si nous classons les métaux d'après leurs pourcentages d'entraînement vis-à-vis du glucose d'une part, et vis-à-vis du mannitol d'autre part, nous obtenons deux séries ne présentant pas de parallélisme net. Un hydroxyde métallique se signale particulièrement par son action différente vis-à-vis du glucose et du mannitol; c'est celui de cadmium qui, en milieu barytique, fixe 58,5 p. 100 du glucose et seulement des quantités très faibles (2,5 p. 100) de mannitol. Nous reviendrons dans un chapitre ultérieur sur cette propriété particulière qui le différencie des autres hydroxydes métalliques étudiés.

3) Nous avons retrouvé avec la plupart des hydroxydes métalliques étudiés, le phénomène, déjà signalé avec le cuivre, de redissolution partielle ou totale de l'hydroxyde dans l'excès de solution alcaline, en présence de sucre ou de polyol.

4) Le glucose est bien fixé par le précipité et non détruit par l'alcalinité du milieu. Il est susceptible d'être presque totalement régénéré du précipité en utilisant des techniques variant selon les caractères analytiques du métal utilisé.

CHAPITRE II

ETUDE DES MODALITES DE L'ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE ET DU MANNITOL PAR LES HYDROXYDES METALLIQUES EN MILIEU BARYTIQUE

Le chapitre précédent nous a montré que les entraînements obtenus en utilisant la baryte comme alcali étaient en général plus considérables qu'avec la soude et s'accompagnaient d'une solubilisation moins accentuée du précipité. C'est pourquoi nous poursuivrons notre étude sur les entraînements en utilisant comme source d'alcali l'eau de baryte. Comme métaux étudiés, nos recherches ont porté principalement sur le cadmium, le plomb, le fer et le nickel, représentants de groupes différents dans la classification des métaux et qui nous ont donné les meilleurs résultats.

Nous examinerons successivement les influences :

I. — du mode opératoire;

II. — du temps de contact et de la capacité d'entraînement en fonction du temps;

Nous ne nous sommes pas préoccupés de l'influence de la température, toutes nos expériences étant faites à 0 degré, afin de réduire autant que possible l'action destructrice exercée sur les sucres par les alcalis.

I. — INFLUENCE DU MODE OPERATOIRE. — Nous avons tout d'abord comparé les entraînements obtenus en faisant

varier l'ordre selon lequel les réactifs sont ajoutés. Nous avons examiné cinq combinaisons différentes :

MODE D'AFFUSION 1. — *Addition du glucide en dernier lieu dans le mélange baryte + nitrate métallique.* — 80 cm³ de solution de baryte N sont additionnés de 10 cm³ de la solution de nitrate métallique équimoléculaire avec le glucose à 10 p. 100, puis après une durée de contact de cinq minutes dans la glace⁽¹⁾, nous ajoutons 10 cm³ de glucose ou de mannitol à 10 p. 100, après deux minutes d'agitation, le produit de la réaction est filtré.

MODE D'AFFUSION 2. — *Addition du nitrate métallique en solution dans le mélange refroidi baryte + glucose.* — Nous utilisons de même que pour les essais suivants les mêmes proportions de réactifs.

MODE D'AFFUSION 3. — *Addition de baryte en dernier lieu dans le mélange glucide + nitrate métallique.* — Cette addition se fait en dix fois en agitant après chaque addition.

MODE D'AFFUSION 4. — *Addition parallèle des deux solutions de baryte et nitrate métallique dans la solution de glucide.* — Cette opération peut être réalisée en plaçant les deux solutions dans deux burettes de Mohr disposées sur le même support. Nous avons effectué l'affusion de chaque réactif en dix fois, en agitant continuellement.

MODE D'AFFUSION 5. — *Addition parallèle en dix fois du glucide et de la solution de nitrate métallique dans la baryte.* — Comme dans le mode précédent, les solutions sont disposées dans deux burettes fixées au même support.

MODE D'AFFUSION 6. — *Introduction du glucide au début et à la fin de l'opération.* — Au mélange constitué par 5 cm³ de la solution de glucose ou de mannitol à 10 p. 100 et 10 cm³ de la solution de nitrate métallique, nous ajoutons en plusieurs fois 80 cm³ de la solution de baryte normale, laissons dix minutes en contact en agitant fréquemment, et terminons alors l'opération en ajoutant les 5 derniers cm³ de la solution de glucose ou de mannitol à 10 p. 100.

(1) Le temps écoulé entre la précipitation de l'hydroxyde et sa mise en contact avec la solution de glucose ou de mannitol a une très grande importance, comme nous le démontrerons ultérieurement.

Mode d'affusion utilisé	Pourcentage d'entraînement			obtenu	
	Avec le glucose			Avec le mannitol	
	fer	nickel	cadmium	fer	nickel
N° 1	30	20	11	54,4	11
N° 2	85	36	32,5	91,4	22,5
N° 3	78	34	34	67	22
N° 4	89	35	37	92,8	23
N° 5	87				
N° 6	45,6				

L'entraînement est donc fonction de l'ordre dans lequel sont mélangés les réactifs, les meilleurs résultats étant obtenus avec les modes 2 où la solution saline est ajoutée au mélange glucide + baryte — 4 addition parallèle de sel et de baryte au glucide et 5 addition du mélange glucide + sel dans la baryte. Ce sont, en somme; les modes où les hydroxydes métalliques se trouvent dès leur naissance en présence de sucre, en milieu suffisamment alcalin. Dans les autres modes ou bien l'hydroxyde se trouve bien en milieu alcalin, mais est formé depuis un certain temps lorsque le sucre arrive à son contact (mode d'affusion 1), ou bien le milieu ne devient fortement alcalin qu'après que tout l'hydroxyde est précipité, (mode d'affusion 3), ou encore les dernières portions de sucre se trouvent bien en milieu alcalin, mais au contact d'un hydroxyde qui a déjà vieilli, (mode d'affusion 6).

Enfin, dans le cadre d'une même technique opératoire, lorsque l'un des réactifs est ajouté par fractions, le taux de l'entraînement varie avec le nombre et l'importance de ces fractions. Cette propriété a pu être mise en évidence par les expériences suivantes effectuées avec le cadmium :

A 10 cm³ de glucose à 10 p. 100, nous avons mélangé par affusions parallèles 15 cm³ de solution de nitrate de cadmium à 34 gr., 20 p. 100 et 75 cm³ de solution de baryte 1,35 N,

- a) en ajoutant chacun des réactifs en cinq fois, l'entraînement est de 61 p. 100;
- b) en ajoutant en quinze fois, de 62,2 p. 100;
- c) et en les ajoutant goutte à goutte en agitant continuellement, de 66 p. 100.

Une autre expérience réalisée en versant la solution barytique dans le mélange des solutions de glucose et de nitrate de cadmium, a encore été plus probante. (Nous utilisons les mêmes proportions de réactifs que dans l'expérience précédente).

- a) En ajoutant la solution barytique en 10 fois, le flacon étant retourné deux fois entre chaque affusion pour mélanger, l'entraînement est de 38 p. 100;
- b) En réalisant 75 affusions de 1 cm³ de solution barytique, l'entraînement s'est élevé à 66 p. 100.
- c) Enfin, en ajoutant la baryte goutte à goutte et agitant continuellement, l'entraînement est monté à 76,8 p. 100. C'est d'ailleurs par ce dernier mode d'affusion que nous avons obtenu le plus fort pourcentage de fixation par le cadmium.

Il est à remarquer que, contrairement au fer et au nickel le cadmium fournit avec ce mode d'affusion, le plus fort pourcentage d'entraînement. Cette observation peut s'expliquer en supposant que la capacité de fixation de l'hydroxyde de cadmium diminue très rapidement en fonction de son âge. C'est précisément la conclusion à laquelle nous conduiront les expériences suivantes. Comme nous le verrons également par la suite, l'entraînement par le cadmium est fonction de la quantité de baryte mise en œuvre. Or, si dans les deux expériences précédentes, la quantité de baryte totale est la même, les variations de la baryte libre, c'est-à-dire en excédent sur celle nécessitant la précipitation de l'hydroxyde de cadmium à partir du nitrate ne sont pas parallèles, l'hydroxyde pouvant évoluer plus vite dans les expériences du premier groupe où l'alcalinité est plus élevée.

II. — INFLUENCE DU TEMPS SUR L'ENTRAÎNEMENT. — L'influence du facteur temps peut être envisagée de deux points de vue différents :

A) Influence de la durée de contact sur le taux de l'entraînement du complexe obtenu.

B) Stabilité du précipité lorsqu'on dilue avec de l'eau le milieu où il est en suspension.

C) Influence du temps écoulé entre la précipitation de l'hydroxyde et sa mise en contact avec le sucre à adsorber sur sa capacité d'adsorption, autrement dit influence de l'âge du précipité sur sa capacité de fixation vis-à-vis du sucre ou du polyol étudié.

A) INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONTACT. — Dans le cas de la baryte et de l'hydroxyde cuivrique, MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) ont pu démontrer que la réaction de fixation du glucose sur le précipité n'est pas immédiate; la majeure partie du glucose entraîné se fixe lors de la précipitation, mais la quantité fixée continue à croître durant la première heure pour atteindre au bout de ce temps un maximum. Il nous a paru intéressant de rechercher si, pour les autres hydroxydes, il était possible de mettre en évidence des phénomènes similaires. Nous avons employé la méthode déjà suivie par MM. P. FLEURY et P. AMBERT avec le cuivre : agitation dans un courant d'azote privé d'anhydride carbonique du produit de la réaction, disposé dans un vase d'Erlenmeyer, maintenu dans la glace fondante. Des prélèvements du mélange effectués à intervalles réguliers permettent de suivre la marche de l'opération.

1) *Expérience avec le fer.* — La précipitation a été réalisée dans les conditions suivantes :

Solution de glucose à 10 p. 100 10 cm³

Puis par affusions successives
et parallèles, addition de :

Solution de nitrate ferrique à 224 gr. p. 1000.. 10 cm³

Solution de baryte N 80 cm³

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant :

Temps (en minutes)	Entraînement p. 100
0	87,4
10	89
30	92,2
60	92
90	92

2) *Expérience avec le cadmium.* — A 10 cm³ de solution de glucose à 10 p. 100, nous avons mélangé par affusions parallèles : 80 cm³ de baryte N, 10 cm³ de nitrate de cadmium à 10 p. 100.

Temps (en minutes)	Entraînement p. 100
0	35,2
30	32,2
60	32,5
90	33,2

Nous voyons ainsi que si le fer se comporte sensiblement de la même façon que le cuivre, par contre, le précipité cadmique tend plutôt à libérer légèrement du glucose, par suite de la rapide diminution de la capacité de fixation de son hydroxyde. L'agitation par un courant d'azote n'améliorant sensiblement pas le rendement, et le diminuant même dans le cas du cadmium, nous ne l'emploierons pas, par la suite, dans notre technique opératoire.

Cependant, la libération du glucose à partir du précipité cadmique avec le temps, nous a conduit à étudier la stabilité du complexe précipité à la dilution.

B) STABILITÉ DU PRÉCIPITÉ LORSQU'ON DILUE AVEC DE L'EAU LE MILIEU OU IL EST EN SUSPENSION. — MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) ont considéré le précipité formé comme un complexe plus ou moins défini, contenant du glucose, de l'hydroxyde cuivrique et de la baryte. La dilution au 1/5 du produit de la réaction n'entraîne qu'une faible dissociation de ce complexe, puisqu'en 96 heures, il a libéré seulement 18 p. 100 du glucose fixé. Nous avons fait des expériences comparables avec le cadmium et le fer.

a) *Expérience avec le cadmium.* — Dans une fiole jaugée de 100 cm³, nous avons mélangé dans l'ordre :

Solution de nitrate de cadmium ⁽²⁾ à 34 gr. p. 1000	25 cm ³
Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Baryte 2,4 N Q. S.	100 cm ³

50 cm³ du mélange sont filtrés et le glucose est dosé dans le filtrat. Les 50 autres cm³ sont dilués à 250 cm³ avec de l'eau bidistillée, et conservés dans un flacon d'Erlemmeyer placé à

(2) Nous avons utilisé une forte quantité de sel de cadmium pour avoir des variations plus importantes, réduisant le pourcentage d'erreur des déterminations analytiques.

la glacière; des prélèvements de ce mélange sont effectués à des intervalles déterminés, une agitation préalable homogénéise le produit de la réaction avant le prélèvement. Nous avons pu ainsi suivre l'élution du glucose en fonction du temps.

Temps (exprimé en heures)	Entraînement p. 100
0	46,5
1	22,0
24	12,0
48	0

Le complexe a libéré en 1 heure 52,5 p. 100 de son glucose
 — en 24 heures 74,2 p. 100 —
 — en 48 heures 100 p. 100 —

b) *Expérience avec le fer.* — Nous avons mélangé, selon la technique des affusions parallèles :

Nitrate ferrique à 22,4 p. 100 10 cm³

Baryte N 80 cm³

à 10 cm³ de glucose à 10 p. 100.

50 cm³ ont été filtrés et le glucose dosé dans ce filtrat.

Les 50 autres cm³ ont été dilués au 1/5 et conservés à la glacière. Nous avons obtenu les résultats consignés dans ce tableau :

Temps (exprimé en heures)	Entraînement p. 100
0	85,2
1	76,7
24	75,2
48	70,0

Le complexe hydroxyde ferrique + glucose + baryte, a libéré :

en 1 heure 9,94 p. 100 de son glucose

en 24 heures 11,7 p. 100 —

en 48 heures 17,7 p. 100 —

Il ressort à l'examen de ces deux tableaux que, si là encore

l'hydroxyde ferrique se comporte sensiblement comme l'hydroxyde cuivrique, par contre, l'hydroxyde de cadmium manifeste une remarquable facilité à libérer son glucose par simple dilution.

Poursuivant l'étude de ces divergences d'activité des hydroxydes de fer et de cadmium, en fonction du temps, nous avons étudié la variation de leurs capacités d'adsorption vis-à-vis du glucose et du mannitol en fonction de l'intervalle qui sépare la précipitation de l'hydroxyde de sa mise en contact avec le glucide à adsorber ou autrement dit, de l'âge de cet hydroxyde.

VARIATIONS DE L'ACTIVITÉ DES HYDROXYDES EN FONCTION DU TEMPS. — Nous avons réalisé nos expériences avec des solutions de nitrates de fer, de nickel et de cadmium de même concentration moléculaire que le glucose à 10 p. 100.

Mode opératoire. — 10 cm³ de la solution de nitrate métallique sont mélangés à 80 cm³ de baryte 1,35 N refroidie. Après un temps de contact variable, le mélange est additionné de 10 cm³ de glucose à 10 p. 100, puis la mise en contact du précipité avec le glucide est assurée par une agitation régulière de deux minutes exactement. Le glucose est alors dosé après filtration.

Nous avons obtenu les résultats rassemblés dans ce tableau.

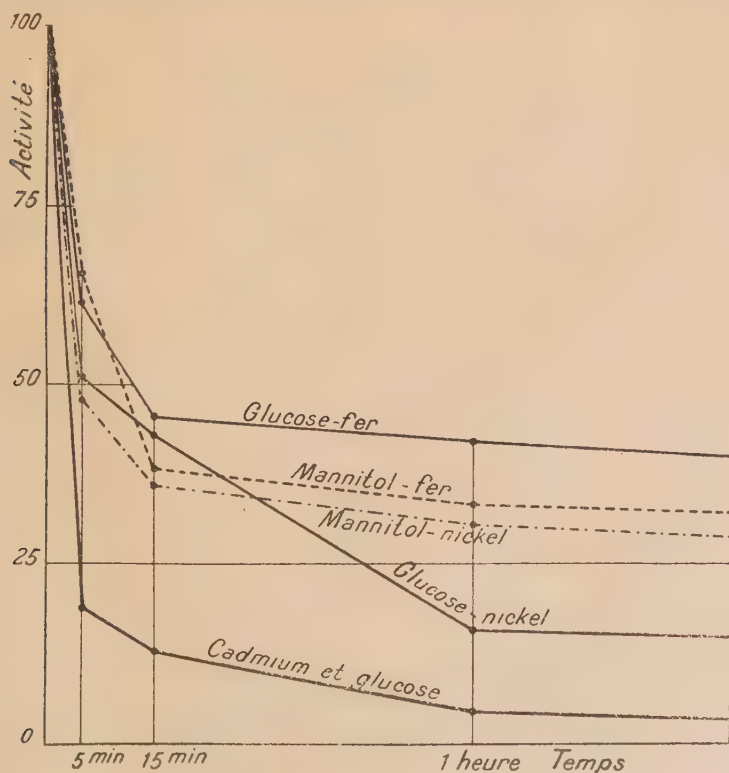
Age de l'hydroxyde	Entraînement p. 100		
	nitrate de fer	nitrate de cadmium ⁽³⁾	nitrate de nickel
0	36,0	22	15,2
5 min.	22,6	4	8,0
15 min.	16,8	3	6,6
1 heure	15,5	1	2,7
24 heures	9,4	0	1,3
48 heures	1,3	0	0

(3) Pour le fer et le nickel le glucose entraîné est calculé par rapport à la somme liquide + précipité, pour le cadmium par rapport à la plus forte quantité de glucose retrouvée dans le filtrat, ceci pour éviter d'inscrire des entraînements négatifs par suite de la concentration produite dans le liquide surmontant un précipité ne contenant pas de glucose.

Si nous affectons de la valeur 100 la capacité de fixation de chaque oxyde à l'âge 0, cette capacité décroîtra en fonction du temps, selon un rythme indiqué dans ce tableau.

Age de l'hydroxyde	Fer	Cadmium	Nickel
0	100	100	100
5 min.	62,1	18,3	52,7
15 min.	46,2	13,5	43
1 heure	42,4	4,7	16
24 heures	25,8	0	8,4
48 heures	3,5	0	0

En outre, la coloration du filtrat dans les cas du fer et du nickel, coloration due à la redissolution partielle de l'hydroxyde, au point qu'après 24 heures, le filtrat est incolore et le métal diminue progressivement en fonction de l'âge de l'hydroxyde,



n'y est plus caractérisable : au sulfocyanure de potassium, après acidification, dans le cas du fer, et à la diméthylglyoxime dans le cas du nickel.

Tout se passe comme si ce phénomène de redissolution partielle de l'hydroxyde était produit par la formation d'une pseudo-solution de l'hydroxyde envisagé, pseudo-solution flocculant progressivement avec le temps.

L'examen de ces différents résultats nous montre que l'hydroxyde de cadmium évolue beaucoup plus vite que l'hydroxyde de nickel et surtout que l'hydroxyde ferrique, ce dernier nous était déjà apparu, dans les expériences antérieures, comme possédant une activité diminuant moins rapidement avec le temps.

Nous avons alors recherché s'il était possible d'obtenir des résultats similaires avec le mannitol. Le trop faible pourcentage d'entraînement du mannitol par le cadmium en milieu barytique rendait pratiquement impossible une expérimentation sûre, aussi, nos recherches se sont bornées à l'étude du fer et du nickel.

Nous avons suivi le même mode opératoire qu'avec le glucose.

Nous avons employé les réactifs suivants :

Solution de mannitol à 10 p. 100, 10 cm³;

Solution de nitrate métallique de même concentration moléculaire que le glucose à 10 p. 100, 10 cm³.

Solution de baryte normale, 80 cm³.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

Age de l'hydroxyde	Nitrate de fer		Nitrate de Nickel	
	Entraînement	Activité	Entraînement	Activité
	p. 100		p. 100	
0	83,7	100	22,0	100
5 min.	54,4	65,0	10,8	49,6
15 min.	33,0	39,4	8,0	36,6
1 heure	29,0	34,6	7,2	33,0
18 heures	6,0	7,1	0	0

Si nous comparons les résultats obtenus avec le glucose et avec le mannitol, nous constatons que, vis-à-vis de ces deux corps, la capacité de fixation de l'hydroxyde métallique varie

avec le temps d'une façon sensiblement identique, la maturation du précipité, peut-être, par suite de l'évolution de ses micelles colloïdales, diminue le pourcentage d'adsorption du glucide.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) L'entraînement du glucose et du mannitol par les hydroxydes métalliques est, toutes choses égales, d'ailleurs, fonction du mode opératoire.

2) Les entraînements les plus élevés sont obtenus avec les modes d'affusion qui mettent l'hydroxyde en contact dès sa naissance, avec le glucide, dans un milieu suffisamment alcalin.

3) La dilution du produit de la réaction n'entraîne pas la libération instantanée du glucose fixé sur le précipité. Cette libération, très rapide dans le cas du cadmium, est beaucoup plus lente pour le fer.

4) La capacité de fixation des différents hydroxydes vis-à-vis du glucose et du mannitol diminue lorsque croît l'âge de l'hydroxyde.

5) Les courbes d'inactivation en fonction du temps semblent identiques pour le glucose et le mannitol, mais varient pour chaque hydroxyde étudié. Là encore, l'hydroxyde de cadmium se distingue par une évolution bien plus rapide.

CHAPITRE III

INFLUENCE DES VARIATIONS DE LA CONCENTRATION DES SOLUTIONS SUR L'ENTRAÎNEMENT PAR LA BARYTE

Dans leur étude sur la précipitation cupro-barytique des sucres, MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) avaient pu mettre en évidence les faits suivants : l'entraînement croît en fonction de la concentration de la solution cuivrique utilisée. De plus, en augmentant les quantités de glucose mises en œuvre, la quantité de glucose entraînée augmente d'abord, puis atteint un maximum et devient, à partir de ce moment, indépendante de la concentration en glucose.

Enfin, l'entraînement est fonction de la quantité de baryte mise en œuvre, croissant sensiblement d'une façon parallèle à l'accroissement de la concentration de la solution barytique. Nous avons également étudié les variations de l'entraînement en fonction de la concentration variable d'un seul de ces éléments, les deux autres demeurant en proportions fixes.

A) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU GLUCIDE SUR SA FIXATION. — Pour étudier la fixation du glucose en fonction de sa concentration, nous avons suivi un mode opératoire constant.

Pour chaque métal, nous avons réalisé des expériences parallèles avec le mannitol, et avec le glucose, sauf, naturellement, dans le cas du cadmium, qui ne se prête pas aux expériences avec le mannitol, pour les raisons que nous avons exposées précédemment. Pour un même métal et un même glucide, nous

avons fait deux groupes d'expériences avec des doses différentes de sel métallique, doses qui sont entre elles dans le rapport de 2 à 1. Nous avons consigné dans les tableaux et courbes suivants, l'ensemble de nos résultats.

1) ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE PAR LE FER ET LA BARYTE. — Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Addition à 10 cm³ d'une solution de glucose à titre variable, selon la technique des affusions parallèles de : 10 cm³ de solution de nitrate ferrique à 22 gr., 4 p. 100 et 80 cm³ de baryte normale.

Nous avons obtenu les entraînements suivants :

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	500	100
1000	890	89
1500	1155	77
2000	1340	67
3000	1616	54
4000	1700	42
5000	1750	35
6000	1650	27

Au cours de ces expériences, l'élimination du précipité de sulfate de baryum ne devient plus possible par simple filtration lors de la neutralisation du filtrat lorsque l'on se trouve en présence de fortes concentrations en glucose. Il nous a fallu alors recourir à une centrifugation prolongée pour séparer le précipité maintenu en suspension dans ce milieu plus visqueux que dans les expériences précédentes; même après centrifugation, le liquide surnageant, est encore opalescent et renferme du sulfate de baryte colloïdal. Une légère acidification du milieu est alors suffisante pour provoquer sa floculation.

Le phénomène de redissolution du précipité est également plus intense lorsque croît la concentration de la solution glucosée.

Une série d'expériences parallèles, réalisées dans les mêmes conditions avec 10 cm³ de nitrate ferrique à 112 gr. par litre,

c'est-à-dire une quantité de fer égale à 50 p. 100 de celle mise en œuvre dans les expériences précédentes, nous a fourni les chiffres suivants :

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	437	87,4
1000	635	63,5
1500	690	46,0
2000	680	34,0

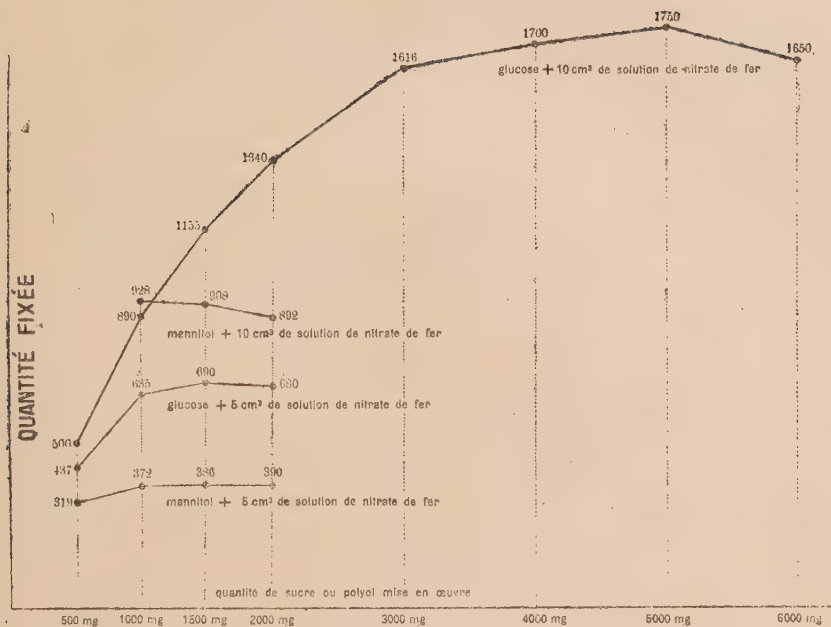
II. — ENTRAINEMENT DU MANNITOL PAR LE FER ET LA BARYTE. — Des recherches similaires réalisées en employant le mannitol ont donné des résultats comparables à ceux du glucose.

1^{er} groupe d'expériences. — Nous utilisons : 10 cm³ de nitrate de fer à 22,4 p. 100; 10 cm³ de solution de mannitol à titre variable; 80 cm³ de baryte normale. Le sel ferrique et la baryte sont ajoutés au mannitol, selon la technique des affusions parallèles.

Mannitol mis en œuvre (en mg.)	Mannitol fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
1000	928	92,8
1500	908	60,4
2000	892	44,5

Avec une dose de sel ferrique inférieure de 50 p. 100, soit 10 cm³ de nitrate ferrique à 112 gr. p. 1000 les résultats obtenus sont les suivants :

Mannitol mis en œuvre (en mg.)	Mannitol fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	319	63,8
1000	372	37,2
1500	386	25,7
2000	390	19,5



L'examen de ces différents tableaux nous montre que la fixation du glucose ou du mannitol croit tout d'abord proportionnellement à leurs concentrations. Puis, à partir d'une certaine concentration, cette fixation, par suite d'une sorte de saturation de l'adsorbant, atteint un palier, et même pour de très fortes proportions de glucose, cette fixation diminue légèrement.

Avec de plus faibles quantités de nitrate, cette saturation est atteinte à partir d'une concentration nettement inférieure : 690 mg. contre 1750, soit 39,4 p. 100. Cette observation est parallèle à celle qui a été faite dans le cas du cuivre par MM. P. FLEURY et P. AMBERT, à cette différence près que, dans ce dernier cas, la quantité maximum de glucose fixé était à peu de chose près, directement proportionnelle à celle du cuivre.

Qualitativement, le mannitol se conduit comme le glucose, mais la quantité maximum fixée est moins importante.

III. — ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE PAR LA BARYTE ET LE CADMIUM.
— A 10 cm³ d'une solution de glucose à titre variable, nous

avons ajouté en dix fois selon la technique des affusions parallèles

Baryte normale	80 cm ³
Nitrate de cadmium à 10 p. 100	10 cm ³

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	182	36,0
1000	352	35
2000	630	31,5
3000	642	21,4

En utilisant 10 cm³ de nitrate de cadmium à 5 p. 100, nous avons obtenu :

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
100	34,5	34,5
500	131	26,0
1000	246	24,6
1500	247,5	16,5
2000	276,6	13,8
3000	270	9,0

Ces résultats appellent des commentaires analogues à ceux qui accompagnent nos expériences sur le fer. On retrouve donc dans le cas du cadmium une concentration limite à partir de laquelle la quantité fixée n'augmente plus.

Toutefois, dans le cas où l'on réduit de moitié la quantité de cadmium mise en œuvre, on observe, tout comme pour le fer, une diminution du maximum fixé; mais on constate, contrairement au fer, qu'il faut, pour obtenir ce maximum, utiliser une solution sucrée aussi concentrée que dans la première expérience, où l'on emploie une quantité double de cadmium.

IV. — ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE PAR LA BARYTE ET LE NICKEL.
 — Tout comme avec le fer et le cadmium, nous avons employé la technique des affusions parallèles et successives en utilisant 10 cm³ d'une solution de glucose à titre variable; 10 cm³ d'une solution de nitrate de nickel à 16 gr., 10 p. 100; 80 cm³ de baryte N.

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
100	40	40
1000	365	36,5
1500	450	30,0
2000	546	27,3
3000	644	21,5
4000	700	17,5
5000	440	8,8

En utilisant 10 cc. de nitrate de nickel à 8 gr., 05 p. 100 :

Glucose mis en œuvre (en mg.)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	163	32,6
1000	193	19,3
1500	204	13,6
2000	223	11,2

Avec le mannitol, nous avons opéré de même : 10 cc. de nitrate à 16 gr., 10 p. 100.

Mannitol mis en œuvre (en mg.)	Mannitol fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
1000	230	23,0
1500 ⁽¹⁾	227	15,8
2000	190	9,5
3000	168	5,6

(1) La concentration en mannitol accroît la redissolution du précipité dans de grandes proportions.

Avec le mannitol, nous avons opéré de même avec 10 cc. de nitrate à 16 gr., 10 p. 100. Nous avons obtenu :

Mannitol mis en œuvre (en mg.)	Mannitol fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
500	46	9,2
1000	redissolution totale du précipité	
1500	id.	

Comme avec les trois métaux étudiés, la quantité fixée par le nickel croît avec la concentration du glucose, passe par un maximum et diminue ensuite avec de fortes concentrations en glucose, probablement par suite de la très grande quantité d'hydroxyde restant en solution ou pseudo-solution dans le filtrat.

Tout comme l'hydroxyde ferrique, l'hydroxyde de nickel fixe une quantité de mannitol inférieure à celle de glucose. Ceci est peut-être dû à la plus abondante redissolution du précipité provoquée par le mannitol.

CONCLUSIONS. — D'une façon générale, les trois hydroxydes étudiés sont susceptibles de fixer des quantités de glucose ou de mannitol croissantes quand les concentrations de ces derniers corps augmentent. Pour une certaine concentration, on atteint une fixation maximum correspondant à une sorte de saturation. Ce maximum est toujours plus élevé pour le glucose que pour le mannitol.

Si nous calculons la quantité maximum de mannitol et de glucose que peuvent fixer 1 gr. de chaque nitrate, nous obtenons :

1) *Avec le nitrate ferrique.* — 2 gr., 24 de ce dernier peuvent fixer au maximum 1 gr., 70 de glucose dans un milieu renfermant 12 gr., 61 d'hydrate de baryum.

Ces 2 gr., 24 de nitrate ferrique contiennent 0 gr., 310 de cation Fe^{+++} , 1 gr. de fer fixera 5 gr., 474 de glucose et un atome de fer 306 gr., 32 de glucose, soit 1 mol 701 de glucose en présence de 0 mol, 13 de baryte hydratée.

Pour le mannitol, un atome de fer peut fixer au maximum 0 mol, 921 de mannitol, et 1 gr. de fer peut fixer sensiblement 3 gr. de mannitol.

2) *Avec le nitrate de cadmium.* — Un atome de cadmium peut fixer une molécule de glucose, et 1 gr. de cadmium 1 gr. 62 de glucose.

3) *Avec le nitrate de nickel.* — 1 gr. de nickel fixe au maximum 2 gr., 122 de glucose, soit 0 mol., 695 de glucose pour une de nickel, et 1 gr. de nickel peut fixer au maximum 0 gr., 59 de mannitol, soit 0 mol., 19 de mannitol pour une de nickel.

Nous voyons ainsi que le pouvoir de fixation du fer est supérieur pour le glucose et pour le mannitol à ceux du nickel et du cadmium, il est également supérieur à celui du cuivre déterminé par MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12), une molécule de cuivre pouvant fixer au maximum 0 mol., 65 de glucose et 1 gr. de cuivre 1 gr., 83 de glucose. Cependant, les concentrations en réactifs de ces expériences étaient différentes des nôtres.

Nous les rappelons ici :

Glucose à 10 p. 100	12 cm ³
Sulfate de cuivre à 20 p. 100	4 cm ³ 9
Baryte N/2,8	84 cm ³
H ² O Q. S. p.	100 cm ³

Ces différents chiffres sont rassemblés dans le tableau suivant :

	Fer		Nickel		Cadmium	Cuivre
	Mannitol	Glucose	Mannitol	Glucose	Glucose	Glucose
Fixation maxima pour 1 gr.	3 gr.,	5 gr., 47	0 gr., 59	2 gr., 12	1 gr., 62	1 gr., 83
Fixation maxima pour une mol.	0 mol., 92	1 mol., 70	0 mol., 19	0 mol., 69	1 mol.	0 mol., 65

A l'examen de ce tableau, il ressort que le fer est de loin le métal possédant le pouvoir de fixation le plus élevé, aussi bien vis-à-vis du glucose que du mannitol. Vis-à-vis du glucose, le nickel et le cadmium viennent ensuite dans l'ordre.

Les résultats obtenus avec le cuivre ne sont pas comparables, l'expérience ayant été réalisée dans des conditions différentes de concentration et d'alcalinité.

B) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU NITRATE METALLIQUE SUR L'ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE ET DU MANNITOL. — Tout d'abord, comme nous l'avons vu dans

les expériences précédentes, pour des quantités égales de solutions de baryte et de nitrate métallique, l'entraînement est proportionnel à la quantité de nitrate mise en œuvre. Dans quelques expériences effectuées avec d'autres métaux, nous avons vérifié que ce phénomène était susceptible d'être généralisé à d'autres hydroxydes métalliques. MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) avaient d'ailleurs pu le constater avec l'hydroxyde de cuivre.

1) *Expériences avec l'aluminium.* — A 10 cm³ de mannitol à 10 p. 100 et 10 cm³ de nitrate d'aluminium à 387 gr. p. 1000, nous ajoutons 80 cm³ de baryte normale, l'entraînement est de 32 p. 100.

Il s'élève à 59 p. 100 en utilisant 20 cm³ de nitrate d'aluminium au même titre et de la baryte plus concentrée de façon à avoir une même alcalinité que dans la première expérience.

2) *Expériences avec le cadmium.* — L'entraînement du mannitol par le cadmium très faible dans les conditions où nous avons opéré au chapitre I peut être élevé en augmentant les quantités de cadmium mises en œuvre. Avec :

Solution de mannitol à 10 p. 100	10 cm ³
Nitrate de cadmium à 171 gr. 10 p. 1000	30 cm ³
Baryte 1,3 N Q. S.	100 cm ³

L'entraînement s'élève à 8 p. 100 contre 3 p. 100 avec 10 cm³ du même nitrate de cadmium, avec des conditions d'alcalinité et un mode opératoire identiques.

3) *Expériences avec le plomb.* — En utilisant :

Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Acétate neutre de plomb à 21 gr. 03 ⁽¹⁾ p. 100	variable
Baryte Q. S.	100 cm ³

(La baryte est à titre variable de façon à employer la quantité nécessaire pour avoir une alcalinité identique à celle produite par 80 cm³ de baryte normale) le volume total étant de 100 cm³ avec 10 cm³ de la solution d'acétate neutre, l'entraînement est de 45,6 p. 100 et s'élève à 54,2 p. 100 en employant 20 cm³ de la même solution d'acétate neutre.

C) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN BARYTE SUR L'ENTRAÎNEMENT DU GLUCOSE. — La quantité de glucide entraînée par le sulfate de cuivre et la baryte est, comme l'ont montré MM. FLEURY et P. AMBERT (12), proportionnelle à

la quantité de baryte mise en œuvre, croissant avec la concentration de cette dernière, les quantités de cuivre et de glucide utilisées demeurant constantes.

Nous avons recherché si la baryte intervenait d'une façon semblable sur l'entraînement du glucose par d'autres hydroxydes métalliques.

1) *Influence de la concentration en baryte sur l'entraînement du glucose par l'hydroxyde ferrique.* — A 10 cm³ d'une solution de glucose à 10 p. 100, nous avons mélangé dans l'ordre :

Acétate ferrique à 12 gr., 94 p. 100⁽²⁾ 10 cm³

Baryte à titre variable Q. S. 100 cm³

Nous avons obtenu les entraînements suivants :

Baryte employée (Exprimée en baryte N)	Entraînement
en cm ³	p. 100
38,5	62,5
60,5	75,4
71,5	81,8
80,0	83,0
88,0	82,4
120,0	81,6
160,0	82,6

La quantité fixée croît proportionnellement à la concentration de la baryte et atteint à partir d'un certain point un maximum qui semble ne pas être modifié par un accroissement de la concentration en baryte.

2) *Influence de la concentration en baryte sur l'entraînement du glucose par le cadmium.* — Ici, nous avons trouvé des modalités d'entraînement différentes de celles constatées pour le cuivre et le fer; l'entraînement tout d'abord proportionnel à la quantité de baryte mise en œuvre passe par un maximum et diminue avec un grand excès de baryte.

Ces modalités de l'entraînement se retrouvent quelque soit la quantité de cadmium utilisée, la proportion de cadmium ne faisant que déplacer l'optimum de fixation.

(2) Equimoléculaires avec le glucose à 10 p. 100.

Dans un premier groupe d'expériences, nous avons utilisé :
 Solution de nitrate de cadmium à 34 gr., 20 p. 100 15 cm³
 Glucose à 10 p. 100 10 cm³
 Baryte à titre variable Q. S. 100 cm³
 mélangés dans l'ordre.

Baryte exprimée en cm ³ de baryte normale	Glucose fixé en mg.	Entraînement p. 100
28,7	598	59,8
54	602	60,2
57,5	615	61,5
69	625	62,5
74,7	635	63,5
80,5	668	66,8
86,2	668	66,8
93	725	72,5
258	457	45,7

Avec une quantité plus faible de nitrate de cadmium, nous avons obtenu en employant :

Nitrate de cadmium à 34 gr., 20 p. 100 10 cm³
 Glucose à 10 p. 100 10 cm³
 Baryte à titre variable Q. S. 100 cm³
 mélangés dans l'ordre.

Baryte exprimée en cm ³ de baryte normale	Glucose fixé en mg.	Entraînement p. 100
24	192	19,2
31,5	350	35
37,8	376	37,6
44	500	50,0
50,5	530	53,0
56,7	513	51,3
63	503	50,3
64,2	500	50,0
75,4	465	46,5
101	376	37,6

Tous les faits observés jusqu'ici avec le cadmium peuvent être traduits en supposant que le précipité d'hydroxyde de cadmium perd très rapidement son pouvoir de fixer le glucose, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

C'est pourquoi nous avons pensé à provoquer la précipitation de cet hydroxyde dans un milieu déjà alcalin, milieu qui est indispensable à la fixation du glucose sur cet hydroxyde, de façon à mettre l'hydroxyde, dès sa naissance, en contact avec le glucose dans les conditions les plus favorables pour sa fixation. Nous avons utilisé l'artifice suivant :

Au sel de cadmium mesuré dans un flacon jaugé de 100 cm³, nous ajoutons goutte à goutte de la solution officinale d'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité d'hydroxyde de cadmium formé se redissolve dans l'excès d'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux. Nous ajoutons alors la solution titrée de glucose, puis la solution barytique qui précipite un hydroxyde de cadmium finement divisé et d'apparence gélatineuse; la phase liquide du produit de la réaction filtre d'ailleurs beaucoup plus lentement (colmatage du filtre par un hydroxyde à particules très fines, par contre en milieu non ammoniacal, l'hydroxyde obtenu par action de la baryte sur le nitrate de cadmium a toujours un aspect légèrement grumeleux).

Le mélange dilué à 100 cm³ est filtré; nous éliminons l'ammoniaque du filtrat en l'entraînant par un courant d'azote ou d'air privé de gaz carbonique, par barbotage dans un flacon laveur contenant de la soude, ceci pour éviter la précipitation de la baryte à l'état de carbonate.

Pour réaliser cette élimination, nous employons une fiole de Kitasato reliée à une trompe à eau, le tube adducteur de gaz pénètre par le bouchon et débouche au sein du liquide dans le bas du flacon. Une pince de Mohr ajustée sur un tube en caoutchouc adapté sur le tube en verre abducteur de gaz, permet de régler le débit du courant d'air.

Afin d'éviter la destruction du glucose par l'alcalinité du milieu dans cette opération de longue durée, la fiole de Kitasato est maintenue dans un récipient contenant de la glace. En opérant ainsi, la majeure partie de l'ammoniaque s'élimine rapidement sous pression réduite. Après une heure environ, la plus grande partie de l'ammoniaque est éliminée, le liquide est neutralisé et le glucose dosé. Les traces d'ammoniaque restantes ne modifient pas, comme nous l'avons vérifié,

le dosage du glucose selon la technique LEHMANN-FLEURY; seulement, la précipitation de l'oxyde cuivreux est ralentie, une partie étant redissoute par l'ammoniaque. En maintenant le flacon où l'on effectue le dosage 20 minutes au B. M., au lieu de 10 minutes, l'ammoniaque est entièrement chassée et tout l'oxydure cuivreux précipité. Par contre, pour le dosage du mannitol, il faut éliminer soigneusement tout l'ammoniac, des traces de ce dernier suffisant à précipiter le réactif de Nessler. Ici, l'élimination de l'ammoniaque par un courant d'air sous pression réduite, peut-être prolongée sans crainte, le mannitol étant beaucoup plus stable vis-à-vis des alcalis que le glucose.

Des bilans effectués sur des expériences avec ce dernier nous ont montré que la totalité de ce sucre pouvait être retrouvée dans le filtrat additionné du précipité et que l'action du courant gazeux, si elle ne dépasse pas une heure sur un liquide maintenu dans la glace, ne détruit sensiblement pas le glucose.

Nous avons ainsi obtenu les entraînements suivants :

Nitrate de cadmium à 34 gr., 20 p. 100	15 cm ³
Ammoniaque officinale Q. S. (5 cm ³)	
Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Baryte à titre variable Q. S.	100 cm ³

mélangés dans l'ordre.

Baryte mise en œuvre (en cm ³ de baryte normale)	Glucose fixé en mg.	Entraînement p. 100
39,6	715	71,5
48	787	78,7
60	828	82,8
88	756	75,6
98,5	744	74,5

En utilisant une quantité moindre de nitrate de cadmium, nous avons :

Nitrate de cadmium à 34 gr., 20 p. 100	10 cm ³
Ammoniaque officinale	3 cm ³ 5
Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Baryte à titre variable Q. S.	100 cm ³

mélangés dans l'ordre.

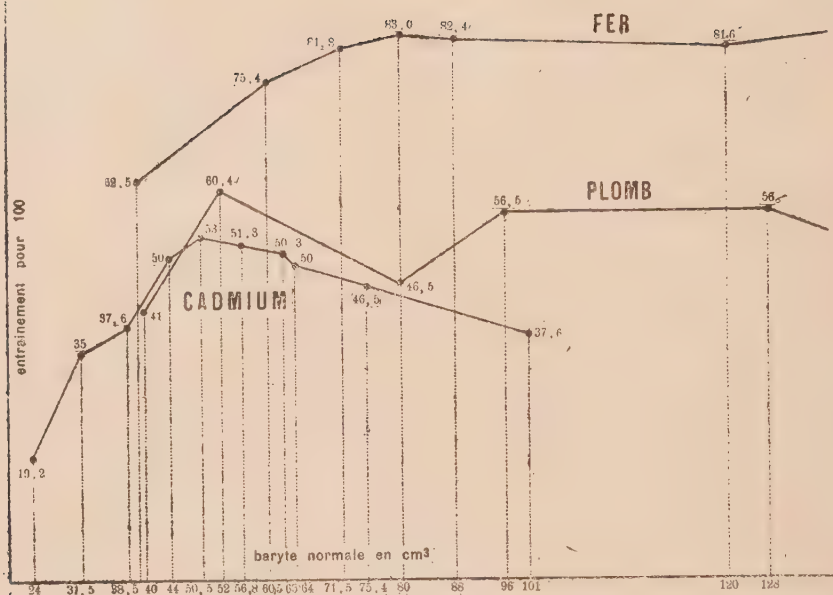
Baryte mise en œuvre (en cm ³ de baryte normale)	Glucose fixé en mg.	Entraînement p. 100
40,6	649	64,9
46,8	751	75,1
50,4	755	75,5
54,3	766	76,6
64,2	646	64,7
81,9	610	61,1
102	553	55,3

CONCLUSIONS. — 1) Si nous comparons les résultats obtenus avec des quantités identiques de : sel de cadmium, baryte et glucose, avec ou sans ammoniacque, nous constatons que, par précipitation de l'hydroxyde de cadmium de sa solution ammoniacale, nous obtenons un entraînement plus élevé du glucose. C'est ainsi que, pour des proportions identiques de nitrate de cadmium, l'entraînement maximum est en milieu non ammoniacal de 53 p. 100 contre 77 p. 100 en milieu ammoniacal. Ce fait se retrouve quelque soit la quantité de cadmium mise en œuvre.

2) La quantité de glucose fixée est proportionnelle à la concentration de la baryte mise en œuvre, aussi bien en milieu ammoniacal que non ammoniacal. L'entraînement croît tout d'abord avec la concentration de cette baryte, passe par un maximum, et décroît ensuite pour de plus fortes concentrations en baryte.

3) Si nous comparons les quantités de baryte normale nécessaires pour avoir le maximum d'entraînement en milieux ammoniacal et non ammoniacal, nous trouvons, en employant 15 cm³ de solution de nitrate de cadmium, 60 cm³ en milieu ammoniacal contre 80 cm³ en milieu non ammoniacal, et pour 10 cm³ de solution de nitrate de cadmium, 50,4 cm³ en milieu ammoniacal contre 54,3 cm³ en milieu non ammoniacal.

Influence de la concentration en baryte sur l'entraînement du plomb. — L'étude de l'entraînement par le plomb, au point de vue de l'influence de la baryte, va nous fournir des résultats différents à la fois de ceux obtenus avec le fer et de ceux obte-



nus avec le cadmium, montrant ainsi la complexité du problème. Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solution de glucose à 10 p. 100 10 cm³

Solution d'acétate neutre de plomb à 210 gr.,5

p. 1000 10 cm³

Baryte à titre variable Q. S. 100 cm³

Baryte utilisée (en cm ³ de baryte N)	Glucose fixé (en mg.)	Entraînement p. 100
40	410	41,0
52	604	60,4
80	465	46,5
96	565	56,5
128	560	56,0
297	440	44,0

Nous voyons ainsi que l'entraînement croît avec la quantité de baryte, passe par un premier maximum, décroît, passe par un minimum où presque tout le précipité est redissous, croît

à nouveau, passe par un nouveau maximum inférieur au premier et décroît à nouveau.

Nous reviendrons plus loin sur ce comportement particulier du plomb.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

L'étude systématique des trois facteurs : concentration du glucose ou du mannitol, concentration du sel métallique, concentration de la baryte, sur l'importance de l'entraînement du glucose ou du mannitol nous a montré les faits suivants :

1) Si toutes choses égales d'ailleurs, on fait croître la concentration du glucide, la quantité de ce dernier fixée par le précipité croît tout d'abord en fonction de la quantité mise en œuvre, puis, à partir d'une certaine concentration, devient indépendante de celle-ci.

Ce fait, mis en évidence pour le cuivre par MM. P. FLEURY et P. AMBERT a été fixé par nous pour le fer, le cadmium et le nickel. Cette quantité maxima varie : 1) selon la nature du métal, 2) selon qu'il s'agit du glucose ou du mannitol, 3) selon la quantité de sel métallique utilisée.

2) La quantité maxima fixée par une molécule de fer est supérieure à celle fixée par une molécule de nickel, quantité elle-même plus importante que celle fixée par une molécule de cadmium.

3) Dans des conditions de concentration des deux autres réactifs identiques et pour un même mode opératoire, l'augmentation de la concentration du sel métallique fait croître l'entraînement.

4) Toutes choses égales, d'ailleurs, l'augmentation de la concentration en baryte produit des variations qui dépendent du métal envisagé. Dans le cas du fer, on obtient un maximum qui se maintient quelque soit l'excès de baryte; dans le cas du cadmium, l'entraînement passe par un maximum, puis diminue quand on a dépassé une certaine concentration en baryte; enfin, avec le plomb, on trouve deux optima.

5) Dans le cas du cadmium, en opérant en milieu ammoniacal on améliore considérablement la fixation du glucose.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DU RADICAL ACIDE DU SEL METALLIQUE UTILISE SUR L'ENTRAINEMENT PAR LA BARYTE

MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) avaient pu constater qu'il était indifférent d'employer le nitrate ou le sulfate pour entraîner le glucose par un sel de cuivre. Nous nous sommes demandés s'il en était de même pour les autres métaux étudiés.

Nous avons utilisé différents sels d'acides minéraux ou organiques de quelques-uns des métaux étudiés.

1) SELS D'ACIDES MINERAUX. — Nous avons comparé les entraînements obtenus en milieu barytique par trois solutions de sels de cadmium à anions différents : $\text{SO}_4^{++} + \text{Cl} + \text{NO}_3 +$

Nous avons employé :

Solution de sel de cadmium équimoléculaire

au glucose à 10 p. 100 10 cm³

Glucose à 10 p. 100 10 cm³

Baryte 0,8 N 30 cm³

Nous avons obtenu avec le nitrate de cadmium à 17 gr., 11 p. 100 un entraînement de 19,2 p. 100.

Avec le chlorure de cadmium $\text{CdCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ à 12 gr., 17 p. 100 un entraînement de 18 p. 100, et avec le sulfate de cadmium $\text{SO}_4 \text{ Cd} + 4 \text{H}_2\text{O}$ à 15 gr., 61 p. 100, un entraînement de 19,2 p. 100.

Nous voyons ainsi que : quelque soit l'anion minéral du sel de cadmium, l'entraînement est identique, que l'anion soit précipité lors de l'addition de baryte ($\text{SO}_4 \text{ Ba}$), ou qu'il reste en solution ($\text{Cl}^2 \text{ Ba}$ — $(\text{NO}_3)^2 \text{ Ba}$) dans le liquide surnageant.

2) SELS D'ACIDES ORGANIQUES. — Nous avons exclusivement utilisé les acétates, nous avons pu constater qu'en

général, aussi bien vis-à-vis du glucose que du mannitol, pour une même concentration en cation métallique, l'entraînement était plus marqué avec l'anion ($\text{CH}^3 \text{ CO O}$) qu'avec l'anion (NO^3).

SOLUTIONS UTILISEES. — Nous avons utilisé des solutions d'acétates équimoléculaires avec le glucose à 10 p. 100, semblables aux solutions de nitrates utilisées au chapitre II.

Voici le titre de ces diverses solutions :

Acétate neutre de plomb ($\text{CH}^3 \text{ CO}^2$)² Pb + $3\text{H}^2\text{O}$ à 21 gr.,05 p. 100.

Sous-acétate de plomb dilué⁽¹⁾.

Acétate de cadmium ($\text{CH}^3 \text{ CO}^2$)² Cd + $3 \text{H}^2\text{O}$ à 10 gr.,24 p. 100 .

Acétate ferrique ($\text{CH}^3 \text{ CO}^2$)² Fe à 12 gr.,95 p. 100 (en solution légèrement acétique).

Acétate de nickel ($\text{CH}^3 \text{ CO}^2$)² Ni + $4 \text{H}^2\text{O}$ à 13 gr.,80 p. 100

Acétate cuivrique ($\text{CH}^3 \text{ CO}^2$)² Cu + H^2O à 11 gr., 10 p. 100.

Nous avons utilisé :

Solution d'acétate 10 cm³

Glucose ou mannitol à 10 p. 100 10 cm³

Baryte N Q. S. 100 cm³

mélangés dans l'ordre.

Nous avons obtenu les résultats consignés dans le tableau suivant. Nous avons reproduit également les résultats obtenus dans des conditions similaires avec les nitrates afin d'effectuer la comparaison.

Métaux étudiés	Entraînement p. 100			
	Glucose		Mannitol	
	Acétate	Nitrate	Acétate	Nitrate
Plomb (acétate neutre)	45,6	42,8	10,0	7,0
Plomb (sous-acétate)	43,4	»	8,0	»
Cadmium	60,6	58,5	8,0	2,5
Fer	85,0	78,0	87,0	67,0
Nickel	37,0	34,0	27,2	22,0
Cuivre	68,4	57,0	49,6	54,0

(1) Sous-acétate Codex ayant abandonné un épais dépôt, le plomb a été dosé à l'état de sulfate de plomb par pesée et de ce dosage nous avons calculé la quantité de sous-acétate à employer pour avoir une solution semblable aux autres solutions d'acétates.

CONCLUSIONS. — Nous pouvons ainsi constater que :

1) Avec les sels à acides minéraux, l'entraînement par les sels de cadmium n'apparaît pas influencé par l'anion associé au cadmium, que le sel de baryum de cet acide soit ou non soluble.

2) Avec les acétates métalliques, aussi bien vis-à-vis du glucose que du mannitol, l'entraînement obtenu est, sauf dans un cas, supérieur à celui obtenu avec les nitrates correspondants. Nous avons pensé que l'hydroxyde précipité à partir des acétates gardait plus longtemps son pouvoir de fixation, autrement dit que son évolution était plus lente que celle des hydroxydes précipités à partir de sels à acides minéraux que nous avons étudiés précédemment.

Nous avons alors étudié la stabilité de l'hydroxyde ferrique et de l'hydroxyde de nickel obtenus à partir d'un acétate en déterminant les variations de leur capacité d'adsorption en fonction du temps. Nous avons expérimenté avec le mannitol et les acétates de fer et nickel en employant un mode opératoire semblable à celui employé avec les nitrates.

Au mélange préparé avec :

Solution d'acétate de fer à 12 gr.,95 p. 100 .. 10 cm³

Baryte N 80 cm³

nous ajoutons après un temps variable :

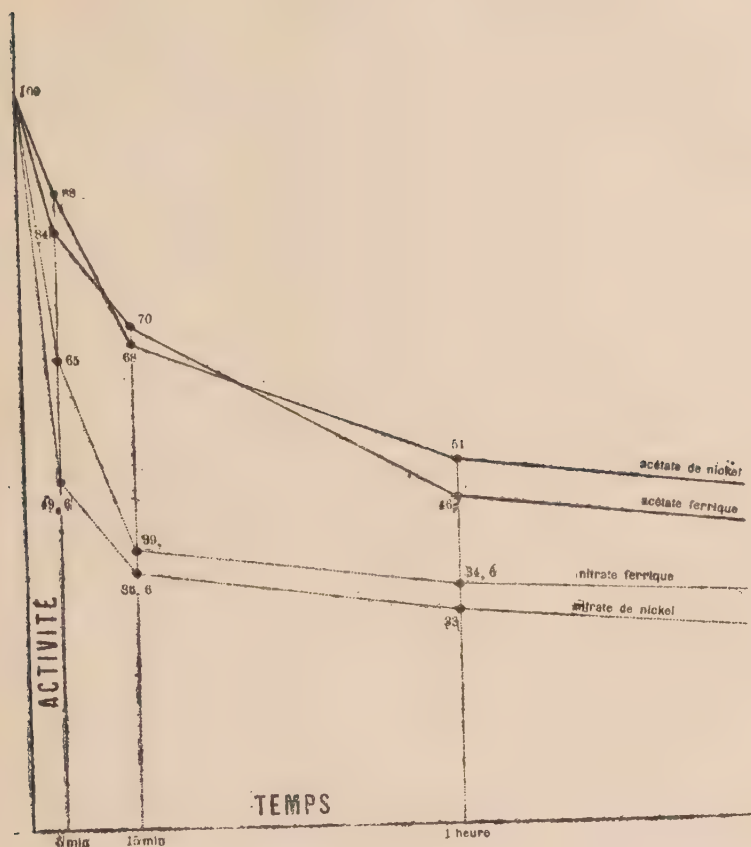
Mannitol à 10 p. 100 10 cm³

agitons deux minutes et filtrons.

Nous avons fait une série d'expériences parallèles avec l'acétate de nickel à 13 gr., 8 p. 100, 10 cm³.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les résultats de ces expériences et ceux des expériences parallèles réalisées précédemment avec les nitrates afin d'avoir un point de comparaison.

Age de l'hydroxyde	Entraînement p. 100			
	Fer		Nickel	
	Acétate	Nitrate	Acétate	Nitrate
0	87	83,7	22,3	22
5 minutes	73	54,4	19,8	10,8
15 minutes	61	33	15,4	8
48 heures	9,4	6	4	0



Si d'autre part, nous calculons la baisse d'activité, cette dernière au temps 0 étant par définition affectée de la valeur 100, nous obtenons :

Age de l'hydroxyde	Activité			
	Fer		Nickel	
	Acétate	Nitrate	Acétate	Nitrate
0	100,0	100,0	100,0	100,0
5 minutes	84,0	65,0	88,0	49,6
15 minutes	70,0	39,4	68,0	36,6
1 heure	46,0	34,6	51,0	33,0
48 heures	11,0	7,1	17,0	0

A l'examen de ces deux tableaux, nous pouvons constater que la capacité de fixation du mannitol par les hydroxydes de fer et de nickel diminue beaucoup plus rapidement avec le temps pour un hydroxyde précipité à partir d'un nitrate, que pour un même hydroxyde précipité à partir d'un acétate. Pour expliquer cette différence, on pourrait admettre que, dans le cas des acétates, il y a précipitation d'un acétate plus basique qui ne libère son hydroxyde que peu à peu, cet hydroxyde naissant ayant une capacité d'adsorption bien supérieure à celle d'un hydroxyde ayant vieilli.

EXPERIENCES AVEC LES SELS DE PLOMB. — A l'examen du tableau de la page 50, nous remarquons que, pour une même teneur en cation plomb des solutions étudiées, l'acétate neutre fournit des entraînements un peu plus importants que le sous-acétate, et ce dernier fournit également des entraînements légèrement supérieurs à ceux du nitrate. Les différences entre ces divers entraînements sont d'ailleurs très faibles.

Nous avons pensé que l'entraînement plus faible du sous-acétate par rapport à l'acétate neutre pouvait peut-être provenir du fait que son hydroxyde de plomb, provenant d'un sel basique, est plus rapidement précipité que celui provenant d'un sel neutre; nous avons donc étudié la diminution d'activité de ces différents hydroxydes de plomb en fonction du temps. A 80 cm³ de baryte normale, nous mélangeons 10 cm³ d'une solution d'un sel de plomb équimoléculaire avec le glucose à 10 p. 100. Après un temps variable de contact, nous ajoutons alors 10 cm³ de glucose à 10 p. 100, et, après agitation de deux minutes, nous filtrons.

Age du précipité	Nitrate		Acétate neutre		Sous-acétate	
	Entr. p. 100	Activité	Entr. p. 100	Activité	Entr. p. 100	Activité
0	49,5	100,0	48,2	100,0	49,5	100
5 minutes	30,1	60,8	29,4	60,7	16,5	33
15 minutes	21,1	40,2	21,5	43,5	9,8	19
1 heure	13,8	28,7	12,0	24,8	8,4	18
48 heures	10,8	21,0	8,2	17,0	8,5	18

La capacité des trois hydroxydes est, au début, sensiblement identique, mais, tandis que les hydroxydes précipités de l'acétate neutre et du nitrate semblent évoluer parallèlement, celui provenant du sous-acétate évolue beaucoup plus rapidement que les deux autres. Cependant, même au bout de 48 heures, une certaine quantité de glucose peut être fixée; ici encore le plomb se sépare des autres métaux dont les différents hydroxydes, après 48 heures, ne fixent en général que des quantités faibles ou nulles de glucide. En outre, il semble également qu'avec le plomb, l'influence de l'anion est bien moins important qu'avec le fer ou le nickel.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) Pour une même quantité de cation métallique, l'entraînement est fonction de la nature de l'anion.

a) Si l'anion est minéral, l'entraînement ne varie pas, que le sel de baryum du radical acide soit ou non soluble.

b) Avec l'anion (CH_3CO_2) l'entraînement est en général un peu plus élevé et, dans le cas du fer, nettement plus élevé qu'avec l'anion NO_3 , aussi bien vis-à-vis du mannitol, que vis-à-vis du glucose.

2) Parallèlement à cette différence de comportement, nos expériences mettent en évidence une évolution de la capacité de fixation en fonction du temps moins rapide pour les hydroxydes précipités des acétates que pour ceux précipités des sels à acide minéraux.

3) L'acétate neutre de plomb semble se comporter comme le nitrate, mais l'hydroxyde précipité du sous-acétate présente une capacité de fixation évoluant beaucoup plus rapidement que celles des hydroxydes précipités à partir du nitrate et de l'acétate neutre.

CHAPITRE V

EXTENSION A DIFFERENTS GLUCIDES ET POLYOLS DE L'ENTRAÎNEMENT PAR L'HYDROXYDE DE FER ET L'HYDROXYDE DE CADMIUM EN MILIEU BARYTIQUE

Dans les chapitres antérieurs, nous avons pu constater que le fer avait sensiblement les mêmes propriétés que le cuivre, touchant l'entraînement du glucose ou du mannitol en milieu sodique ou barytique. Le fer ayant une plus grande capacité de fixation que le cuivre, il était intéressant de rechercher si, comme ce dernier métal, son champ d'action n'était pas limité au glucose et au mannitol, mais extensible aux différents sucres et polyols. D'autre part, le cadmium possède un grand pouvoir d'entraînement vis-à-vis du glucose et très faible vis-à-vis du mannitol. En outre, au point de vue pratique, son élimination par l'hydrogène sulfuré est facile. Nous avons alors recherché s'il était possible de généraliser aux polyols d'une part, et aux oses d'autre part, cette capacité d'entraînement si profondément différente vis-à-vis du glucose et du mannitol.

Au cours de ces différentes expériences, nous avons poursuivi un double point de vue :

a) *Théorique.* — En opérant dans des conditions identiques, étudier pour chaque glucide le pourcentage d'entraînement, et le comparer à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec d'autres glucides.

b) *Pratique.* — Rechercher quelles quantités de réactifs : sel métallique et baryte, il est nécessaire de mettre en jeu pour obtenir un entraînement total ou tout au moins presque total du glucide étudié.

Pour l'étude des pourcentages d'entraînement, nous avons opéré dans les conditions suivantes :

Solution de nitrate métallique équimoléculaire	
avec le glucose à 10 p. 100	20 cm ³
Solution du glucide étudié à 10 p. 100 en	
poids ⁽¹⁾	10 cm ³
Baryte 2 N ajoutée par petites quantités	50 cm ³
H ₂ O Q. S.	100 cm ³

Ces différentes solutions sont mélangées dans l'ordre. Ici, nous utilisons une forte quantité de nitrate métallique pour avoir un rendement plus élevé.

Les quantités de réactifs amenant un entraînement total ou presque total, seront indiquées lors de l'étude particulière de chaque glucide⁽²⁾.

I. — ETUDE DES MONOSES. — a) *Groupe des pentoses.* — Comme représentant de cette série, nous avons choisi un aldopentose le d. arabinose.

Le cadmium en a entraîné 87,5 p. 100 et dans les mêmes conditions le fer en a entraîné 75 p. 100. Il y a eu, en même temps, une très importante redissolution de l'hydroxyde précipité, révélée par la coloration intense du filtrat.

b) *Groupe des hexoses.* — 1) *Cétohexoses.* — Dans ce groupe nous avons expérimenté avec le l. fructose ordinaire.

Le cadmium en a entraîné 84,7 p. 100. Nous avons pu caractériser une petite quantité de cadmium dans le filtrat, par suite d'une redissolution du précipité. C'est la première fois que nous décelons du cadmium dans un filtrat (à l'hydrogène sulfuré, en milieu faiblement acide, très léger trouble jaune).

Avec le nitrate ferrique, le précipité formé par l'addition des premières portions de baryte se redissout en donnant un

(1) Avant d'utiliser ces solutions, nous en avons contrôlé la pureté, soit au polarimètre, soit chimiquement, par réduction du cuivre ou du mercure.

(2) Les sucres réducteurs ont été dosés par la méthode LEHMANN-FLEURY-BOUTOR en utilisant les tables de correspondance entre l'iode libéré et le sucre réducteur ayant été oxydé dans la réaction; tables calculées d'après les expériences de P. AMBERT (1).

Les suvres non réducteurs et le B Méthyl glucoside ont été dosés par la même méthode, après hydrolyse préalable pour démasquer les groupements réducteurs. Ces hydrolyses ont été réalisées dans les conditions déterminées par P. AMBERT (loc. cit.).

Les polyols ont été dosés par mécurimétrie, selon la méthode FLEURY-MARQUE.

liquide intensément coloré, puis, quand tout l'anion NO^3 du nitrate ferrique est à l'état de nitrate de baryum, un excès de baryte entraîne la formation d'un précipité gélatineux qui se redissout en partie dans l'excès de baryte⁽³⁾. L'entraînement obtenu est de 78,4 p. 100.

Comme nous le verrons par la suite, l'arabinose et le fructose qui provoquent une forte redissolution du précipité ferrique donnent, dans des conditions identiques, des entraînements moindres avec le fer qu'avec le cadmium. Les autres oses et osides, dont le pouvoir de redissolution du précipité est beaucoup plus faible, donnent au contraire avec le fer des entraînements supérieurs à ceux obtenus avec le cadmium.

Dans un second groupe d'expériences avec le fructose, nous avons recherché les doses de réactifs nécessaires pour obtenir un entraînement total.

1) *Expériences avec le fer.* — Pour accroître le rendement nous avons, d'une part élevé la concentration des réactifs, d'autre part choisi le meilleur mode d'affusion de ces réactifs.

A 10 cm³ de fructose à 10 p. 100, nous avons mélangé, selon la technique des affusions parallèles et successives⁽⁴⁾ :

Solution de nitrate de fer à 448 gr. p. 1000 ⁽⁵⁾ ..	20 cm ³
Baryte 1,25 N	60 cm ³
H ² O Q. S.	100 cm ³ .

En employant ce mode opératoire, nous n'avons pu déceler de fructose dans un filtrat incolore.

2) *Avec le cadmium.* — Malgré un entraînement meilleur qu'avec le fer dans nos expériences comparatives relatées plus haut, le fructose a été beaucoup plus difficile à entraîner totalement par le cadmium que par le fer.

Après différentes expériences où nous avons fait varier la concentration des réactifs précipitants sans obtenir de résultats positifs, nous avons été conduits à étudier l'entraînement

(3) Nous avons déjà observé des faits semblables avec le glucose et le mannitol, mais ici, ils sont particulièrement nets. Nous reviendrons sur ces faits dans un chapitre ultérieur; d'ailleurs, avec le cuivre, MM. P. FLEURY et P. AMBERT avaient obtenu dans le cas du fructose une très abondante peptisation.

(4) L'opération a été conduite lentement, de façon à ne pas échauffer la masse et lui permettre d'opérer le plus près possible de 0°, le fructose étant extrêmement labile en milieu alcalin.

(5) 2 fois plus concentré que le nitrate équimoléculaire au glucose à 10 p. 100.

du fructose par le cadmium en fonction de la concentration en baryte. Nous avons ainsi pu constater que, comme avec le glucose, l'entraînement croît tout d'abord avec la concentration de la baryte, passe par un maximum, et diminue ensuite.

Nous avons utilisé :

Fructose à 10 p. 100 10 cm³

Nitrate de cadmium à 342 gr. p. 1000⁽⁵⁾ 10 cm³

Baryte à titre variable Q. S. 100 cm³

mélangés dans l'ordre.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Baryte mise en œuvre (exprimée en cm ³ de baryte N)	Entraînement p. 100
32	84,7
41	86,6
53	90,7
64	92,7
96	92,0
128	88,7

Nous avons vu, précédemment, qu'en milieu ammoniacal, nous avons obtenu un entraînement plus élevé avec le glucose, l'optimum de cet entraînement se produisant sensiblement pour une même concentration en baryte, avec ou sans emploi de l'ammoniaque. Nous avons recherché si, en utilisant ce fait, nous pouvions obtenir avec le fructose, tout comme avec le glucose, un entraînement plus élevé.

Nous avons utilisé les quantités de réactifs nous fournissant le meilleur entraînement du fructose et avons opéré comme suit :

Nitrate de cadmium à 342 gr.,2 p. 1000 10 cm³

Ammoniaque officinale Q. S. pour redissoudre
le précipité formé (9 cm³)

Fructose à 10 p. 100 10 cm³

Baryte N 64 cm³

H²O Q. S. 100 cm³.

(5) Deux fois plus concentré que le nitrate équimoléculaire au glucose à 10 p. 100.

mélangés dans l'ordre. Dans ces conditions, nous avons entraîné 98,2 p. 100 du fructose, ce qui fait un entraînement pratiquement presque total.

ALDOHEXOSES. — Nous avons étudié dans ce groupe le glucose et le galactose.

1) *Glucose*. — Nous avons à nouveau expérimenté avec ce sucre pour avoir, avec un mode opératoire et dans des conditions identiques, un point de comparaison avec les autres glucides étudiés. Le fer en a fixé 95 p. 100 et le cadmium 68 p. 100.

a) *Essais d'entraînement total avec le cadmium*. — Nous n'avons pu, malgré de nombreuses expériences, en faisant varier la concentration du glucose, du sel de cadmium et de la baryte, en milieu ammoniacal ou non ammoniacal, entraîner totalement ou presque le glucose. En précipitant par la baryte l'hydroxyde de cadmium en solution, dans les sels ammoniacaux, et, en mettant en œuvre de très faibles quantités de glucose, nous n'avons pu obtenir d'entraînement total. Il semble qu'avec de faibles concentrations en glucose, tout comme avec de fortes, il tende à se produire un état d'équilibre entre le glucose adsorbé par le précipité et la concentration en glucose de la phase liquide. Nous appuyant sur le fait que l'hydroxyde de cadmium évolue très vite, comme nous l'avons vu précédemment, et retient très mal le glucose entraîné par dilution, nous pouvons ainsi admettre que le glucose, même entraîné temporairement lors de la précipitation, est très rapidement élué dans la phase liquide.

Nous avons réalisé de nombreuses expériences infructueuses avec différentes concentrations des réactifs, l'entraînement maximum obtenu a été de 92,6 p. 100. Il a été obtenu dans les conditions suivantes :

Première précipitation :

Glucose à 10 p. 100	20 cm ³
Nitrate de cadmium à 342 gr. p. 1000	30 cm ³
Baryte 1,2 N Q. S.	200 cm ³

mélangés dans l'ordre. Pour nous rendre compte du volume occupé par le précipité, nous utilisons le moyen classique suivant : nous dissolvons dans le mélange des solutions de nitrate

de cadmium et glucose une quantité déterminée d'urée⁽⁶⁾, de façon à pouvoir suivre en dosant cette dernière à l'hypobromite l'augmentation de sa concentration dans la phase liquide et de là, par différence, le volume du précipité.

Ayant obtenu un entraînement de 72,5 p. 100 en tenant compte de la somme liquide + précipité, nous avons trouvé en fonction de l'accroissement de la concentration de l'urée et après rectification 79 p. 100.

50 cm³ du filtrat obtenu dans la première opération ont alors été traités à nouveau par le nitrate de cadmium et la baryte, de façon à entraîner une partie du glucose résiduel. Nous avons employé :

Filtrat de la précipitation n° 1	50 cm ³
Nitrate de cadmium à 34 gr.,2 p. 100	10 cm ³
Baryte 1,2 N	40 cm ³

Il se fait un nouveau précipité retenant du glucose, mais en très faible quantité. L'entraînement total, après cette seconde précipitation, s'élève à 80 p. 100 dans la somme liquide + précipité ou en rectifiant d'après la concentration l'urée du filtrat 92,6 p. 100.

Cette seconde précipitation a fixé très peu du glucose résiduel, le nitrate de baryum demeuré en solution ne peut être considéré comme ayant diminué l'entraînement, car, dans des expériences témoins, nous avons eu des entraînements identiques en maintenant constantes les quantités de réactifs et dissolvant une quantité variable de nitrate de baryum dans le mélange de glucose et nitrate de cadmium.

Dès que la quantité de glucose mise en œuvre décroît, la quantité entraînée par une quantité fixe de cadmium va également en diminuant.

b) *Essai d'entraînement total par le fer.* — Nous avons recherché si, avec le glucose, l'acétate ferrique était, tout comme le nitrate, susceptible d'entraîner totalement tout le sucre mis en œuvre.

Nous mélangeons dans l'ordre :

Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Acétate ferrique à 12 gr.,95 p. 100	10 cm ³
Baryte 2 N	50 cm ³

(6) Nous avons essayé d'évaluer le volume en dosant l'augmentation de la concentration de chlorure de sodium ajouté, mais l'ion Cl est en très grande partie adsorbé par le précipité.

Puis nous ajoutons goutte à goutte 10 cm³ d'acétate ferrique à 12 gr.,95 p. 100. Nous complétons alors à 100 cm³ avec de l'eau distillée.

Une faible quantité d'hydroxyde ferrique reste en solution ou pseudo-solution dans le filtrat. Nous neutralisons ce filtrat, en plusieurs fois, en centrifugeant après chaque addition d'acide. Dès la première affusion d'acide, l'hydroxyde ferrique passé en solution dans le filtrat se précipite et peut être séparé. En opérant ainsi, nous avons pu entraîner 98,9 p. 100 du glucose mis en œuvre.

2) *Galactose*. — En utilisant une solution de galactose à 10 p. 100 de galactose pur, nous avons pu en entraîner 86 p. 100 avec le cadmium et 87,2 p. 100 avec le fer. D'autre part, avec le nitrate ferrique et en utilisant les mêmes proportions de réactifs qu'avec le fructose (page 58). Nous avons pu entraîner la presque totalité du galactose.

II. -- GROUPE DES BIOSES. — Nous avons étudié trois représentants de ce groupe : un biose non réducteur : le saccharose, et deux bioses réducteurs, l'un dédoublable en deux hexoses identiques : le maltose, et l'autre dédoublable en deux hexoses différents : le lactose.

a) *Saccharose*. — Le cadmium a entraîné 74,10 p. 100 du saccharose mis en œuvre, et le fer par suite d'une redissolution partielle du précipité en a entraîné 74,8 p. 100. Nous avons essayé d'entraîner totalement le saccharose par le fer, mais en utilisant les quantités de réactifs qui avaient permis d'obtenir un entraînement presque total du fructose et du galactose, l'entraînement n'a été que de 82,76 p. 100; en maintenant constantes les proportions de baryte et nitrate ferrique et en réduisant la quantité de saccharose mise en œuvre, de 10 cm³ de solution à 10 p. 100 à 5 cm³ de la même solution, l'entraînement a été de 98,72 p. 100.

Tout comme avec le fructose, on retrouve avec le saccharose du cadmium dans le filtrat par suite d'une redissolution partielle du précipité.

b) *Maltose*. — Le fer a entraîné 88 p. 100 du maltose en donnant un précipité volumineux et un filtrat incolore. Le cadmium en a fixé 78,75 p. 100. En cherchant à l'entraîner totale-

ment à l'aide du nitrate ferrique, en opérant dans les mêmes conditions qu'avec le fructose, nous avons pu entraîner 99,4 p. 100 du maltose mis en œuvre.

c) *Lactose*. — C'est l'un des glucides les plus facilement entraînaibles : le cadmium en a fixé 86,2 p. 100 et le fer 93,1 p. 100. Dans l'expérience avec le fer, le filtrat est absolument incolore. L'essai d'entraînement total par le nitrate de fer et la baryte, avec le mode opératoire employé pour le fructose a permis de fixer 99,5 p. 100 du lactose. Par contre, en essayant d'entraîner totalement le lactose, par l'intermédiaire du cadmium et de la baryte, diverses expériences, où nous avons fait varier les concentrations des trois solutions : lactose, nitrate de cadmium et baryte, se sont montrées infructueuses.

Nous avons alors, tout comme avec le fructose, étudié l'entraînement du lactose en fonction de la concentration en baryte ; nous avons ainsi constaté que, comme nous l'avions observé précédemment avec le fructose et le glucose, l'entraînement croît tout d'abord avec la quantité de baryte mise en œuvre, passe par un maximum et décroît ensuite :

Baryte employée (exprimée en cm ³ de baryte normale)	Entraînement p. 100
70	87,6
77	91,5
84	91,8
98	90,5
112	88,9

Nous avons alors essayé d'entraîner le lactose en milieu ammoniacal avec la concentration en baryte optima en milieu non ammoniacal. L'entraînement a été obtenu en mélangeant dans l'ordre.

Nitrate de cadmium à 34 gr.,	20 p. 100		10 cm ³
Ammoniaque officinale			8 cm ³
Lactose à 10 p. 100			10 cm ³
Baryte 1,4 N			60 cm ³
H ² O	Q. S.		100 cm ³ .

Nous avons ainsi pu entraîner 99,5 p. 100 du lactose.

III. — GROUPE DES POLYLOSES. — Nous avons expérimenté avec un triose le raffinose⁽⁷⁾. Le cadmium en a entraîné 89,12 p. 100, et le fer 89 p. 100 sans aucune redissolution du précipité.

IV. — GLUCOSIDES. — Nous avons employé le B méthylglucoside⁽¹⁾ obtenu par synthèse brochimique, dont le fer a fixé 61 p. 100 en peptisant légèrement le précipité d'hydroxyde formé et le cadmium 60 p. 100.

V. — GROUPE DES POLYOLS. — Les polyols si voisins des oses par leur constitution chimique, sont d'autant mieux entraînés que leur poids moléculaire est plus élevé. Le pourcentage de l'entraînement est, en outre, bien plus élevé avec le fer qu'avec le cadmium.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus avec différents polyols.

Polyol étudié	Entraînement p. 100	
	Fer	Cadmium
Glycol	14,8	7,7
Erythritol	72,4	18,5
Dulcitol	46,5	16,6
Mannitol	89,3	22,2
Inositol ⁽⁸⁾	94,6	29,6

Dans aucune de ces expériences, nous n'avons pu mettre en évidence une redissolution partielle du précipité d'hydroxyde de cadmium dans le filtrat.

En opérant avec le fer : l'érythritol, le mannitol et le dulcitol ont produit une peptisation intense par redissolution du précipité d'hydroxyde ferrique. Par contre, le glycol et l'inositol n'ont produit qu'une peptisation infime.

(7) Ces différents échantillons de glucides et polyols nous avaient été obligeamment procurés par le regretté professeur MARC BRIDEL et M. le Professeur HÉRISSEY.

(8) Préparé à partir de la phytine par notre camarade J. Lange, qui nous a obligeamment procuré un échantillon de son produit.

A l'examen du tableau précédent, nous pouvons constater que le pouvoir d'entraînement du fer vis-à-vis des polyols est de beaucoup supérieur à celui du cadmium. Pour le méthylglucoside B les deux entraînements sont sensiblement équivalents et pour les oses, l'entraînement par le fer est légèrement supérieur. Les polyols se différencient donc ainsi nettement des oses. Nous reviendrons ultérieurement sur cette différence de comportement des oses et des polyols vis-à-vis du cadmium et de la baryte.

De même qu'avec le cuivre, l'entraînement croît avec le poids moléculaire du polyol étudié et se trouve maximum avec l'inositol qui se distingue des autres polyols par sa structure cyclique particulière et donne des réactions intermédiaires entre celles des polyols et celles des oses proprement dits.

Nous avons, en outre, cherché à entraîner totalement un polyol. Nous avons choisi le mannitol. Il nous a semblé inutile d'employer le cadmium, ce dernier ne pouvant que difficilement entraîner totalement des oses. Avec le cuivre et les polyols, MM. FLEURY et P. AMBERT n'ont jamais pu, à la différence des sucres, obtenir d'entraînement complet. Nous avons alors essayé d'entraîner totalement le mannitol par le fer et la baryte. En utilisant les proportions et le mode opératoire qui avaient permis d'entraîner presque totalement différents sucres (fructose, galactose, lactose), nous n'avons pu entraîner que 75,6 p. 100 du mannitol. Le filtrat est fortement coloré, ce qui indique une peptisation intense du précipité. En réduisant la quantité de mannitol mise en œuvre, de 10 cm³ de solution à 10 p. 100 à 5 cm³ de la même solution, l'entraînement s'élève à 89,2 p. 100.

Différents autres essais infructueux nous ayant montré qu'en élevant la quantité de nitrate de fer ou de baryte la peptisation du précipité s'accroît et inversement l'entraînement diminue; nous avons mis en œuvre de plus faibles quantités de réactifs et modifié le mode opératoire.

Nous employons :

Mannitol à 10 p. 100	5 cm ³
Nitrate ferrique à 448 gr. p. 1000	5 cm ³
Baryte N Q. S. 100 cm ³ .	

La baryte et le nitrate ferrique sont mélangés au mannitol, selon la technique des affusions parallèles et successives. Nous

obtenons cependant un filtrat encore coloré. Dans ce filtrat, nous avons provoqué la coagulation du précipité peptisé par une neutralisation graduée et prudente, le coagulum formé en milieu alcalin entraînant une nouvelle quantité de mannitol.

Nous avons opéré ainsi : Une partie aliquote du filtrat renfermant du fer peptisé est prélevée et son alcalinité déterminée à l'aide d'une solution d'acide sulfurique N, soit n le nombre de cm^3 d'acide sulfurique nécessaires pour neutraliser cette fraction du filtrat, en présence de phtaléine du phénol comme indicateur. Une portion aliquote du filtrat égale à la première est alors additionnée de $n/2$ cm^3 de la même solution sulfurique. Il se fait un précipité de sulfate de baryum et d'hydroxyde ferrique, en milieu alcalin. Cet hydroxyde retient dans ces conditions du mannitol.

Ce précipité est séparé par centrifugation, le liquide surnageant est alors additionné de $n/3$ cm^3 de la solution sulfurique. Le nouveau précipité formé est de même séparé par centrifugation. Le liquide surnageant ne renferme plus alors que des traces infimes de fer. Il est neutralisé par $n/6$ cm^3 de la solution sulfurique N, centrifugé à nouveau et amené à un volume déterminé. Nous avons ainsi pu entraîner 98,8 p. 100 du mannitol.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) Les résultats obtenus avec les sels ferriques et les sels de cadmium en présence de baryte avec le glucose et le mannitol sont susceptibles d'être généralisés aux séries des sucres et des polyols.

Voici les entraînements obtenus avec différents sucres et polyols dans des conditions comparables :

Sucre ou polyol étudié	Entraînement p. 100	
	Fer	Cadmium
Arabinose	75,0	87,5
Fructose	78,4	84,7
Glucose	95,0	68,0
Galactose	87,2	86,0
Saccharose	74,8	74,1
Maltose	88,0	78,7
Lactose	93,1	86,2
Raffinose	89,0	89,1
Méthylglucoside B	61,0	60,0
Glycol	14,8	7,7
Erythritol	72,4	18,5
Dulcitol	46,5	16,6
Mannitol	89,3	22,2
Inositol	94,6	29,6

Ces chiffres montrent la généralité au moins qualitative du phénomène étudié par nous. Ils mettent aussi en évidence la différence quantitative entre les sucres et les polyols et entre les pouvoirs précipitants du fer et du cadmium vis-à-vis des polyols.

2) Au point de vue pratique, nous indiquons dans quelles conditions il est possible d'entraîner presque totalement certains sucres, et le mannitol par le fer et la baryte; d'autre part, en précipitant par la baryte l'hydroxyde de cadmium de sa solution ammoniacale, nous avons pu entraîner presque totalement certains sucres.

3) L'étude de l'influence de la concentration en baryte sur l'entraînement par le cadmium réalisée avec le fructose et avec le lactose nous a permis d'obtenir des résultats semblables à ceux décrits précédemment pour le glucose.

CHAPITRE VI

ETUDE DE L'ENTRAÎNEMENT DES GLUCIDES PAR LES HYDROXYDES MÉTALLIQUES EN MILIEU AMMONIACAL

INTRODUCTION. — Au cours des précédents chapitres, nous avons été amenés à constater qu'en milieu alcalin (sodique ou barytique), les hydroxydes métalliques étaient susceptibles d'entraîner les glucides dissous dans le liquide où s'effectuait la précipitation. D'autre part, en étudiant les entraînements par le cadmium, nous avons pu constater qu'en milieu ammoniacal, différents glucides (glucose, fructose, lactose) étaient entraînés de façon plus considérable par la baryte qu'en milieu non ammoniacal. En outre, différents travaux antérieurs mentionnent la propriété que possèdent les glucides d'être entraînés par les sels métalliques en milieu ammoniacal. Nous avons ainsi été amenés à rechercher quels étaient les métaux susceptibles de produire ces entraînements, et les modalités de ces derniers, aux fins de vérifier si ces entraînements en milieu ammoniacal étaient susceptibles d'être comparés à ceux obtenus en milieux sodique ou barytique.

Cette propriété que possèdent les glucides d'être entraînés par les sels métalliques en milieu ammoniacal est pour certains métaux comme le plomb de découverte et d'application relativement anciennes.

Dès le siècle dernier, les chimistes ont utilisé l'acétate de plomb ammoniacal pour entraîner les sucres réducteurs, particulièrement le glucose.

Différents auteurs ont analysé les précipités blancs amorphes, obtenus en entraînant les glucides par l'acétate de plomb ammoniacal et ont proposé différentes formules. Pour le glucose, le plus étudié, PELIGOT propose la formule $(C^6H^{11}O^6)^2 \cdot Pb - 2 Pb \cdot O$, SOUBEYRAN $C^6H^8Pb^2O^6$, MAUMENÉ $(C^6H^{12}O^6)^2 \cdot 3 Pb \cdot O + 2 H^2O$. Enfin, WINTER (30) estime la formule suivante $5 C^6H^{12}O^6 \cdot (2 Pb \cdot O) + C^6H^{12}O^6 \cdot (Pb \cdot O)$ comme la plus proche de la réalité. Ce composé est relativement stable, CO^2 ne pouvant déplacer le glucose de sa combinaison plombique, par contre SH^2 précipitant Pb permet de régénérer le sucre.

WINTER (30) analysant le précipité obtenu à partir du fructose par l'acétate de plomb ammoniacal, lui assigne la formule $C^6H^{12}O^6 \cdot 2 Pb \cdot O \cdot H^2O$. Ce composé renferme 66,19 p. 100 de plomb et ce fructosate de plomb est soluble dans la potasse en donnant une solution dextrogyre.

BOIVIN et LOISEAU (2) ont décrit des sucrales de plomb obtenus à partir du saccharose et de l'acétate de plomb ammoniacal. L'un d'eux, le sucrale bibasique, est insoluble dans l'eau sucrée, l'autre considéré comme un sucrale tribasique est soluble dans l'eau sucrée, d'où il aurait été obtenu cristallisé. (Il est à remarquer que c'est le seul de ces dérivés plombiques qui soit signalé comme ayant cristallisé, tous les autres sont amorphes). Le raffinose donne avec l'acétate de plomb ammoniacal un précipité de formule $C^{18}H^{32}O^{16} \cdot 3 Pb \cdot O$.

Du côté des polyols, FAVRE (9) a décrit un mannitol plombique $C^6H^{10}O^6 \cdot Pb^2$.

L'inositol est également entraînable par l'acétate de plomb ammoniacal, GIRARD assigne à ce précipité la formule $C^6H^{10}O^6 \cdot Pb \cdot O$ et CLOETTA $2(C^6H^{12}O^6) \cdot 5(Pb \cdot O)$.

Les glucosides sont également entraînaables par l'acétate de plomb ammoniacal.

G. MEILLÈRE (22) en 1907, indique que les sels de fer, zinc, nickel, cadmium, bismuth, mercure, cuivre, peuvent être substitués aux sels de plomb pour entraîner les hydrates de carbone et glucosides et préconise l'emploi dans ce but de l'acétate de cuivre ammoniacal qui fournirait les meilleurs résultats.

Par la suite, avec P. FLEURY (23), il réussit à entraîner l'inositol en présence de glucose par l'acétate de plomb et le nitrate de cadmium en milieu ammoniacal. Plus récemment, NEEDHAM (24) a utilisé cette méthode pour entraîner le scyllitol des œufs de sélaciens.

Auparavant, GUIGNET (16), employant une solution de sulfate de cuivre ammoniacal, avait réussi à entraîner ainsi le glucose et le galactose. Le saccharose et le lactose ne sont pas précipités, le sucre interverti n'est pas entraîné, mais, fait curieux, du glucose ajouté à ce sucre interverti est précipité. Parmi les polyols, le sorbitol, le mannitol, le dulcitol sont entraînés. Les précipités peuvent être lavés et privés ainsi de leur ammoniac sans abandonner aux eaux de lavage le sucre ou le polyol entraîné. Ce fait est à rapprocher du phénomène similaire remarqué par FLEURY et AMBERT avec le cuivre et la baryte. Dans ces différents complexes, le glucide peut être régénéré en précipitant le cuivre par l'hydrogène sulfuré.

Comparaison des entraînements obtenus avec différents hydroxydes métalliques en milieu ammoniacal. — De façon à avoir un point de comparaison avec les entraînements similaires obtenus en milieu sodique et barytique, nous avons expérimenté dans les mêmes conditions qu'au chapitre II, l'ammoniaque normale étant substituée à la soude ou à l'eau de baryte de même titre. L'ammoniaque en excès du filtrat est éliminé par un courant d'air sous pression réduite⁽¹⁾. En utilisant cette méthode, les métaux se sont divisés en deux groupes, selon que l'hydroxyde précipité est ou non soluble dans un excès d'ammoniaque.

Avec les métaux dont les hydroxydes sont insolubles dans l'ammoniaque, nous opérons dans les conditions suivantes.

Nous mélangeons dans l'ordre :

Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Solution de nitrate métallique équimoléculaire	
avec le glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Ammoniaque normale	Q. S. 100 cm ³

(1) Même technique opératoire que pages 45 et 46.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant, où nous reproduisons les chiffres d'entraînement obtenus dans des conditions similaires avec la soude et avec la baryte.

Sel métallique utilisé	Entraînement p. 100		Peptisation du précipité par l'ammoniaque
	Soude	Baryte	
Nitrate de plomb	12,0	49,0	37,8
— de bismuth	16,2	26,0	29,4
— ferrique	»	78,0	46,0
— chrome	»	49,0	24,5
— aluminium	11,5	59,0	31,5

Nous pouvons ainsi constater que si nous classons les métaux d'après leurs pourcentages d'entraînement, ces derniers se rangent sensiblement dans le même ordre quelque soit l'alcali employé.

Avec les métaux dont les hydroxydes sont solubles dans un excès d'ammoniaque, nous opérons dans des conditions différentes.

Nous mélangeons successivement :

Solution de glucose à 10 p. 100 10 cm³

Solution de nitrate métallique équimoléculaire

au glucose à 10 p. 100 40 cm³

Solution ammoniacale en quantité nécessaire : a) pour neutraliser l'anion NO³ du sel employé; b) pour avoir un léger excès d'ammoniaque (1 cm³ d'ammoniaque normale) de façon à opérer en milieu alcalin.

H²O Q. S. 100 cm³.

En opérant dans ces conditions, 18 p. 100 du glucose sont entraînés par l'intermédiaire du cuivre, 19,1 p. 100 dans le cas du nickel et 9 p. 100 dans celui du cadmium.

Essai de régénération du sucre du précipité. — Avant de poursuivre l'étude de l'entraînement en milieu ammoniacal, nous avons vérifié que le sucre ayant disparu du filtrat est bien entièrement entraîné et non oxydé, soit au cours de la précipitation, soit au cours de l'élimination de l'ammoniaque par un courant d'air.

Nous avons déterminé pour le fructose le bilan sucre du précipité + sucre du liquide surnageant. Nous avons choisi ce sucre, car il est de beaucoup le plus labile en milieu alcalin des glucides étudiés.

Plusieurs méthodes étaient utilisables pour régénérer le glucose du précipité plombique : tout d'abord le mode d'élimination classique du plomb à l'état de sulfure par un courant d'hydrogène sulfuré, mais ce précipité adsorbe environ de 10 à 15 p. 100 du glucose contenu dans le précipité⁽²⁾. Ce glucose est très difficile à éluer, même par lavages à l'eau bouillante.

Les meilleurs résultats ont été obtenus en insolubilisant le plomb par un acide; comme il fallait s'y attendre, l'acide chlorhydrique a donné de mauvais résultats. Par contre, l'acide sulfurique nous a permis de récupérer la totalité du sucre du précipité plombique. A ce précipité délayé dans de l'eau distillée, nous ajoutons alors, goutte à goutte, de l'acide sulfurique à 10 p. 100 en volume, jusqu'à virage de l'indicateur coloré (tournesol d'orcine), l'affusion de l'acide sulfurique est effectuée lentement, ceci pour éviter la formation de grumeaux de sulfate de plomb pouvant empêcher une décomposition totale du précipité.

Des essais témoins nous ont permis de constater que tout le sucre précipité est libéré dans ces conditions.

En utilisant cette technique, nous avons retrouvé tout le fructose mis en œuvre dans la somme : fructose résiduel du filtrat + fructose régénéré du précipité.

Nous avons alors recherché l'influence de la concentration des réactifs sur l'entraînement des glucides en milieu ammoniacal.

I. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN AMMONIAQUE SUR L'ENTRAÎNEMENT PAR LE PLOMB. — L'entraînement croît avec la quantité d'ammoniaque mise en œuvre puis atteint un palier comme le montre l'expérience suivante :

Solution d'acétate neutre de plomb à 21 gr.,05 p. 100	10 cm ³
Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Ammoniaque à titre variable Q. S.	100 cm ³

mélangés dans l'ordre.

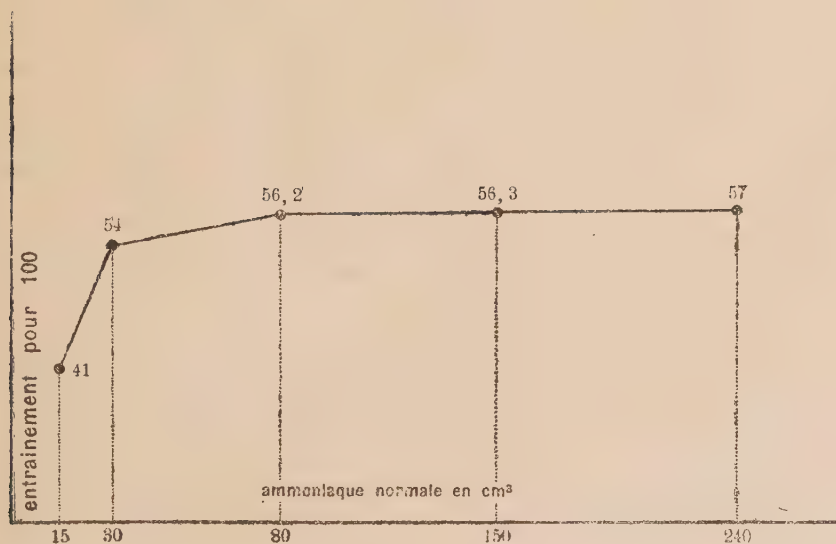
(2) Ces chiffres s'entendent pour des quantités de plomb et glucose identiques à celles des expériences précédentes.

Ammoniaque mise en œuvre
mélangés dans l'ordre.

Ammoniaque mis en œuvre
(exprimée en cm^3 d'ammoniaque
normale)

Entraînement p. 100

15	41
30	54
80	56,2
240	56,9
150	56,3



11 cm^3 1 de la solution ammoniacale suffisent pour assurer la neutralisation du radical acétique de l'acétate neutre de plomb. L'examen de ce tableau nous montre qu'au-dessus de 80 cm^3 d'ammoniaque normale, l'entraînement n'est pas accru par emploi d'une concentration supérieure en ammoniaque.

II. — INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DU SEL DE PLOMB. — De même qu'avec la baryte, l'entraînement croît

avec la concentration de la solution plombique utilisée. Ainsi, dans une première expérience, en mettant en œuvre :

10 cm³ d'acétate neutre de plomb à 21 gr.,05 p. 100,

10 cm³ de glucose à 10 p. 100.

Ammoniaque normale Q. S. 100 cm³.

L'entraînement obtenu est de 57,2 p. 100. En utilisant une dose double d'acétate neutre de plomb, l'entraînement s'élève alors à 80,6 p. 100.

Influence de l'anion du sel métallique. — Nous avons recherché l'influence de l'anion du sel métallique utilisé, afin de vérifier si, comme nous avons pu le constater avec la baryte, l'entraînement par les acétates était supérieur à celui obtenu avec les nitrates. Cette hypothèse s'est trouvée confirmée dans les expériences suivantes réalisées avec un sel de plomb.

Nous avons utilisé trois solutions de sels de plomb identiques à celles employées pour les recherches similaires en milieu barytique; c'est-à-dire une solution d'acétate neutre de plomb à 210 gr., 45 p. 1000, une solution de nitrate de plomb à 183 gr. par litre et une solution de sous-acétate de plomb titrée, renfermant la même quantité de plomb que les deux précédentes solutions plombiques.

Nous avons mélangé dans l'ordre :

Solution de sel plombique 10 cm³

Glucose à 10 p. 100 10 cm³

Ammoniaque N 80 cm³

Dans l'expérience avec l'acétate neutre 57,2 p. 100 du glucose ont été entraînés, 55 p. 100 dans celle avec le sous-acétate et 37,8 p. 100 dans celle avec le nitrate.

Ces expériences nous ont conduit à comparer la durée de vie des différents hydroxydes de plomb en fonction du temps.

10 cm³ d'une des solutions précédentes de sel de plomb sont mélangés à 80 cm³ d'ammoniaque normale et, après une durée de contact variable, le mélange est additionné de 10 cm³ de glucose à 10 p. 100. Après agitation de deux minutes, le produit de la réaction est filtré.

Nous avons obtenu les résultats qui suivent. Nous reproduisons dans ce tableau les résultats similaires obtenus en milieu barytique avec les mêmes hydroxydes métalliques.

Nous avons également réalisé une expérience identique avec le nitrate ferrique en opérant dans les mêmes conditions, avec 10 cm³ de nitrate ferrique à 22 gr.,4 p. 100.

Age de l'hydroxyde	Nitrate de plomb				Nitrate ferrique			
	Ammoniaque		Baryte		Ammoniaque		Baryte	
	entraînement p. 100	activité	entraînement p. 100	activité	entraînement p. 100	activité	entraînement p. 100	activité
0	30,12	100	49,5	100	35,2	100	36,0	100
5 minutes	21,8	72	30,1	60,8	23,1	65,6	22,6	62,1
15 minutes	15,1	50	21,1	40,2	21,7	61,7	16,9	46,2
1 heure	6,0	20	13,8	28,7	20,5	58,3	15,5	42,4
48 heures	2,6	8,7	10,8	21	18,5	52,4	1,3	3,5

Les résultats obtenus avec le plomb et le fer sont divergents. La baisse d'activité de l'hydroxyde de plomb est plus rapide en milieu barytique, tandis que nous observons l'inverse avec l'hydroxyde ferrique. Nous avons également réalisé une expérience identique avec l'acétate neutre de plomb, mais avec ce dernier corps, l'addition d'ammoniaque à la solution d'acétate neutre de plomb ne produit pas de précipité immédiat. Par contre, l'addition de glucose provoque immédiatement un précipité complexe. Aussi, avec ce sel, avons-nous modifié légèrement les conditions opératoires.

A 10 cm³ d'acétate neutre de plomb à 21 gr.,05 p. 100, nous ajoutons 80 cm³ d'ammoniaque normale, puis 4 cm³ de glucose à 10 p. 100 pour provoquer la précipitation. Après un temps de contact variable, nous ajoutons les 6 derniers cm³ de glucose à 10 p. 100, le produit de la réaction est alors filtré. Après agitation de deux minutes, les résultats acquis sont rassemblés dans le tableau suivant, résultats d'ailleurs nullement comparables à ceux des expériences antérieures de durée de vie des hydroxydes métalliques, par suite du mode opératoire différent.

Age de l'hydroxyde	Entraînement p. 100	Activité
0	67,6	100,0
5 minutes	66,4	98,0
15 minutes	62,7	92,7
1 heure	61,0	90,3
48 heures	57,0	84,0

La baisse d'activité de cet hydroxyde plombique apparaît très faible en fonction du temps.

RECHERCHE DES CONCENTRATIONS EN REACTIFS NECESSAIRES POUR OBTENIR UN ENTRAINEMENT TOTAL DU GLUCIDE. — Nous basant sur le fait que l'entraînement augmente dans de certaines limites avec la concentration de la solution ammoniacale d'une part, et avec la concentration de la solution métallique, d'autre part, nous avons accru les concentrations de ces deux réactifs pour obtenir des entraînements plus élevés.

En utilisant :

Glucose à 10 p. 100 5 cm³

Acétate neutre de plomb à 21 gr.,05 p. 100 30 cm³

Ammoniaque normale Q. S., 100 cm³

mélangés dans l'ordre, et laissés en repos dix minutes, ce qui est indispensable pour permettre à la totalité du précipité de se former; nous avons pu entraîner tout le glucose mis en œuvre. En remplaçant le glucose par une quantité égale de fructose, l'entraînement a été également total.

En opérant dans les mêmes conditions avec le maltose, seulement 85 p. 100 de ce sucre ont pu être entraînés. Enfin, avec un polyol, le mannitol, l'entraînement a encore été plus faible de 21,65 p. 100 seulement. En substituant à l'acétate neutre de plomb une solution de même titre de sous-acétate, nous avons pu, en opérant dans les mêmes conditions, entraîner totalement le glucose et le fructose.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) Avec l'ammoniaque comme source d'alcali, le phénomène est qualitativement le même que celui observé par nous avec la soude et la baryte. Mais contrairement à ce qui se passe pour la soude, la redissolution du précipité est bien moins marquée, ce qui rapproche l'action de l'ammoniaque de celle de la baryte, peut-être pour une raison identique (milieu dont l'alcalinité ne peut dépasser un certain pH.

2) Quantitativement, on constate que, comme dans le cas de la baryte et de la soude, l'augmentation de la concentration en alcali favorise la fixation jusqu'à un maximum au-delà duquel une nouvelle addition devient indifférente. La substitution de l'acétate au nitrate en ce qui concerne le plomb, améliore l'entraînement. Enfin, dans des conditions déterminées, il est possible d'obtenir un entraînement total.

Ces faits montrent le parallélisme frappant de ces deux sortes de précipitations révélant un mécanisme commun. Au point de vue pratique, il semble que les précipitations barytiques, en particulier par les sels ferriques (acétate) présentent un certain nombre d'avantages. L'entraînement des sucres réducteurs est total⁽³⁾ dans les deux cas, mais il s'obtient plus facilement avec la baryte et l'acétate ferrique qu'avec l'ammoniaque et l'acétate de plomb⁽⁴⁾.

En outre, l'entraînement total des polyols paraît réalisable avec le fer et la baryte, tandis que l'acétate de plomb ammoniacal semble s'y prêter beaucoup plus difficilement. La récupération du glucide entraîné est plus facile à réaliser avec le fer et la baryte, et plus pénible avec l'ammoniaque difficile à éliminer.

(3) En généralisant peut-être un peu trop les résultats obtenus par la précipitation ammoniacale, résultats qui n'ont porté que sur le glucose, le fructose et le maltose.

(4) Pour précipiter 1 gr. de glucose, il faut 20 cm³ d'acétate ferrique à 12 gr., 95 p. 1000.

Pour précipiter 0 gr., 50 de glucose, il faut 30 cm³ d'acétate neutre de plomb à 21 gr., 05 p. 100.

CHAPITRE VII

ESSAIS DE SEPARATION DU GLUCOSE ET DU MANNITOL BASES SUR LES DIVERGENCES DE LEURS MODALITES D'ENTRAINEMENT

Comme nous avons pu le remarquer tout d'abord, avec le glucose et le mannitol, et comme nous avons pu le généraliser par la suite aux sucres d'une part, aux polyols d'autre part, l'entraînement des sucres par l'hydroxyde cadmique est de beaucoup plus élevé que celui des polyols. Nous avons recherché s'il était possible de déterminer des conditions expérimentales telles que, dans un mélange de sucres et de polyols, les sucres puissent être entraînés par le précipité cadmio-barytique à l'exclusion des polyols. Comme nous n'avons pu réaliser le but que nous nous proposons, nous nous contentons de résumer très succinctement nos nombreuses expériences sur ce sujet.

Nous avons donc essayé de séparer le glucose du mannitol dans une solution de ces deux glucides par l'intermédiaire du cadmium et de la baryte.

Nous nous sommes assurés, tout d'abord, que dans un mélange de glucose et de mannitol, l'entraînement par le nitrate de cadmium et la baryte n'est pas modifié par la présence simultanée de ces deux glucides. Nous avons ainsi pu constater que la présence du mannitol ne modifie sensiblement pas l'entraînement du glucose et inversement que l'entraînement du mannitol n'est sensiblement pas augmenté par l'entraînement simultané et beaucoup plus important, du glucose par le cadmium.

Comme sel de cadmium, nous avons choisi le sulfate, dont l'anion est insolubilisé par la baryte et donne un précipité plus cohérent; il supprime également la présence d'un sel de baryum dans le filtrat.

Nous n'avons pu obtenir d'entraînements totaux du glucose avec le cadmium; de plus, l'entraînement du mannitol croissant proportionnellement, mais plus lentement que celui du glucose, nous n'avons jamais pu séparer complètement, d'une part le glucose, sur le précipité, et, d'autre part, le mannitol, restant dans le filtrat.

De très nombreuses expériences, le meilleur résultat que nous ayons obtenu a été de séparer la plus grande partie du glucose et de très faibles quantités de mannitol dans le précipité, et d'obtenir un filtrat contenant une petite quantité de glucose et la presque totalité du mannitol.

TENTATIVE DE SEPARATION DU GLUCOSE ET DU MANNITOL PAR LE CADMIUM. — Nous avons précipité l'hydroxyde de cadmium de sa dissolution ammoniacale en opérant ainsi : on mélange dans l'ordre :

Sulfate de cadmium à 15 gr., 6 p. 100	20 cm ³
Ammoniaque officinale	7 cm ³
Mannitol à 10 p. 100	10 cm ³
Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Baryte N Q. S. p. 100 cm ³ .	

Le produit de la réaction est filtré sur un Büchner et lavé avec de l'eau de baryte N 0,6⁽¹⁾. Le lavage à l'eau distillée est impossible à cause de la mise en liberté de la presque totalité du glucose fixé sur le précipité. L'alcool fort que nous avons utilisé ne déplace pas le glucose du précipité. Mais en milieu alcoolique, la baryte seule suffit à entraîner le glucose et le mannitol (TANRET).

Le filtrat additionné des eaux de lavage barytiques est alors soumis à l'action d'un courant d'air sous pression réduite pour éliminer l'ammoniaque, et finalement neutralisé.

D'autre part, le précipité délayé dans de l'eau distillée est débarrassé de son ammoniaque dans les mêmes conditions. Le baryum est précipité par l'acide sulfurique et le cadmium par l'hydrogène sulfuré en milieu acide.

(1) Même alcalinité que celle de l'expérience.

Nous avons ainsi retrouvé dans le filtrat 51 p. 100 du glucose et 97,5 p. 100 du mannitol⁽²⁾. D'autre part, nous avons pu récupérer dans le précipité 47,5 p. 100 du glucose et très peu de mannitol.

Il est donc possible de séparer environ 50 p. 100 du glucose sans entraîner pratiquement de mannitol; mais lorsque nous avons obtenu des entraînements supérieurs en glucose, la quantité de mannitol retenue par le précipité a également augmenté.

TENTATIVE DE SEPARATION DU GLUCOSE ET DU MANNITOL PAR LE PLOMB. — Nous avons alors tenté de séparer le glucose du mannitol par l'acétate de plomb ammoniacal, qui, dans les conditions où il entraîne tout le glucose, n'entraîne que 20 p. 100 du mannitol⁽³⁾.

Mais, dans ces conditions, si d'une part, la présence du glucose ne modifie pas l'entraînement du mannitol dont 21,6 p. 100 sont entraînés, nous n'avons pu fixer que 87 p. 100 du glucose dans le précipité d'autre part. Le mannitol entrave donc l'entraînement du glucose par l'acétate de plomb ammoniacal. Ce phénomène est à rapprocher de ceux signalés par G. MENIÈRE et P. FLEURY (23) sur le pouvoir entravant du glucose à certaines concentrations, et du fructose, relativement à l'entraînement de l'inositol par le plomb. Il peut également être mis en parallèle avec le pouvoir entravant du fructose touchant l'entraînement du glucose du sucre interverti par le sulfate de cuivre ammoniacal de GUIGNET (16).

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

Il nous a été impossible de séparer intégralement le mannitol du glucose par entraînement sélectif du glucose par l'intermédiaire soit du cadmium et de la baryte, soit de l'acétate de plomb ammoniacal. Il est cependant possible d'entraîner une quantité importante du glucose et seulement une faible partie du mannitol dans l'un ou l'autre précipité.

(2) Le glucose a été dosé par la méthode au cuivre, et le mannitol déterminé par différence entre les chiffres fournis par la détermination de la somme glucose + mannitol dosés par mercurimétrie, et le glucose dosé par réduction du cuivre. D'ailleurs, comme le font remarquer MM. FLEURY et MARQUE (1), les résultats ne sont pas très réguliers, de 5 à 6 p. 100 d'erreur en moyenne.

(3) Avec de plus faibles concentrations en ammoniacque et acétate neutre de plomb, 14,6 p. 100 du mannitol sont entraînés, alors que 56,2 p. 100 du glucose le sont dans des conditions identiques de précipitation.

CHAPITRE VIII

RECHERCHES SUR LA NATURE COLLOIDALE DU COMPLEXE METALLOGLUCIDIQUE

Dans leur étude de l'entraînement des sucres par les sels de cuivre en milieu alcalin, MM. P. FLEURY et P. AMBERT (12) ont appliqué le terme de peptisation pour désigner la formation d'une pseudo-solution dans certaines de leurs expériences, par suite d'une redissolution partielle du précipité d'hydroxyde cuivrique dans la solution sucrée alcaline. On désigne, comme on le sait, en chimie colloïdale, sous ce nom de peptisation, la transformation spontanée ou provoquée d'un gel en pseudo-solution; parmi les nombreux cas de peptisation, l'un des plus connus est celui du sulfure mercurique. La liqueur renfermant du cuivre à l'état dit peptisé présente une coloration bleu violacé caractéristique, se rapprochant de celle de la liqueur de BARRESWIL. Nous avons retrouvé au cours de notre étude ce phénomène avec différents métaux, avec une intensité variable selon le sucre ou le polyol mis en œuvre. Il est particulièrement net avec le fer, le plomb, le chrome, le nickel. Par contre, avec d'autres métaux comme le cadmium, nous n'avons pu l'observer que très rarement (avec le fructose seulement). Au cours de nos différentes expériences, nous avons constaté que le métal peptisé était précipité lors de la neutralisation de la solution le contenant. D'autre part, lors de nos recherches sur la capacité d'entraînement en fonction du temps des différents hydroxydes métalliques, nous avons été amenés à constater que la quantité d'hydroxyde peptisé diminuait avec le

temps, qui sépare la précipitation de l'hydroxyde de sa mise en contact avec le glucide à adsorber.

Enfin, en suivant la marche d'une précipitation par la soude ou la baryte d'un sel métallique coloré (nitrate ferrique par exemple) en présence d'un sucre ou d'un polyol on observe successivement les faits suivants : dans une première phase, l'addition d'alcali augmente l'intensité de la teinte du liquide: si les affusions d'alcali sont faites très lentement et, en agitant après chaque affusion, le précipité formé se redissout dans le liquide, l'hydroxyde ferrique précipité demeurant à l'état colloïdal. Lorsque tout l'anion NO_3 est saturé par la solution alcaline, un léger excès de cette dernière provoque la prise en gelée de toute la masse, gélification provoquée par la floculation de l'hydroxyde ferrique colloïdal par suite du changement de signe électrique de la solution. Si, à ce moment, cette masse gélatineuse est jetée sur un filtre, ce dernier ne laisse passer que de faibles quantités d'un liquide incolore; en continuant à ajouter de la solution alcaline, on constate alors que le précipité formé se redissout partiellement, le filtrat est plus ou moins intensément coloré, comme si l'hydroxyde floculé était peptisé dans l'excès d'alcali. On est ainsi amené à se demander si la coloration du filtrat n'est pas due à un hydrosol du complexe métallo-glucido-barytique qui d'ordinaire, apparaît sous forme de gel.

En outre, différents travaux antérieurs nous incitaient à estimer que ce métal dit peptisé est sous une forme colloïdale.

Le premier, GRAHAM, selon GRIMAUZ (17), considéra le sucrate ferrique comme un colloïde. Plus tard, GRIMAUZ (17) montra que certains polyols (glycérol, érythritol, mannitol) entravaient la précipitation du fer par les alcalis. Pour certaines concentrations en réactifs, on obtient des solutions très colorées ayant tous les caractères des pseudo-solutions colloïdales : coagulation avec le temps, par la chaleur, les électrolytes ou même une dialyse poussée. Dans ces pseudo-solutions, le gaz carbonique provoque la formation d'un coagulum susceptible d'être redissous dans l'eau.

Dans un même ordre d'idées, A. DOUMANSKY a montré en 1929 avec A.A. CHALISEW (6) que la liqueur de Fehling doit être considérée comme un sol d'hydroxyde cuivrique.

Le même auteur, à la suite de K. G. SEN (26) étudie dans toute sa généralité ce problème dans une série de mémoires, accompagnés de nombreuses indications bibliographiques sur « la

méthode des composés polyhydroxydés pour la synthèse des sols électronégatifs ». (7)

Considéré du point de vue de nos recherches, le résultat général qui se dégage de ces nombreuses expériences, est la démonstration indéniable du caractère colloïdal des liquides obtenus par peptisation de ces précipités d'hydroxydes métalliques.

Nous avons poursuivi nos recherches sur ce phénomène à un double point de vue :

- 1) Vérifier sa nature colloïdale;
- 2) Rechercher si ces micelles colloïdales retiennent du sucre.

Il était possible d'estimer qu'en ultrafiltrant de telles pseudo-solutions, l'ultrafiltre retiendrait non seulement l'hydroxyde métallique, mais encore le sucre adsorbé par ce dernier; de même, en flocculant ces sols colloïdaux par les sels neutres, il serait possible de précipiter l'hydroxyde métallique et le sucre adsorbé par ce dernier. Nos recherches ont porté sur trois métaux donnant par peptisation des liquides intensément colorés, de façon à pouvoir suivre plus aisément le comportement de ces corps. Notre choix s'est arrêté sur le cuivre, le fer et le nickel.

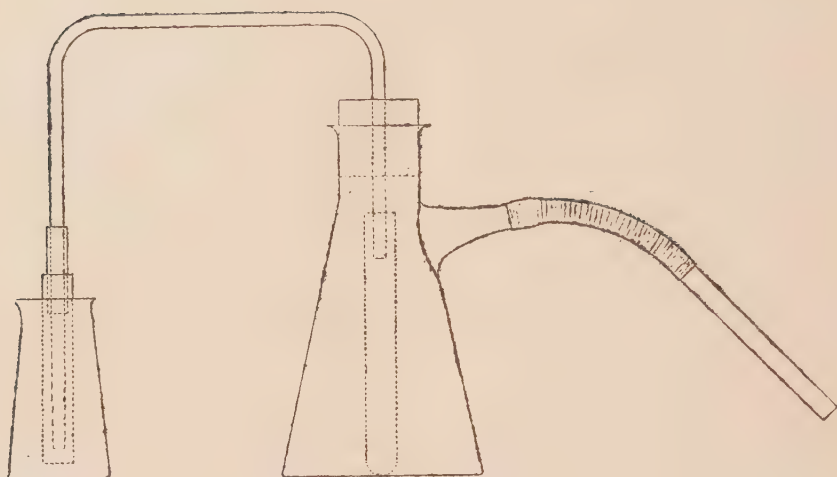
ULTRAFILTRATIONS DE SOLUTIONS CONTENANT UN HYDROXYDE METALLIQUE PEPTISE. — *Technique utilisée.* — Nous avons employé la technique d'ultrafiltration à laquelle CHARLES CAMPORA, qui ne nous a pas ménagé ses excellents conseils, a bien voulu nous initier.

L'ultrafiltre est constitué par une bougie en porcelaine (type Chamberland), recouverte extérieurement d'une couche de collodion.

La cavité intérieure de la bougie est en communication par l'intermédiaire d'un tube capillaire deux fois coudé à angle droit, avec une fiole conique de Kitasato reliée à une trompe à eau.

La bougie, légèrement humide, est trempée dans une solution éthero-alcoolique fraîchement préparée⁽¹⁾ de nitrocellulose à 2,5 p. 100. (Alcool à 95° : 22 gr.,5; éther : 75 gr.).

(1) Des collodions préparés depuis un mois ont donné des ultra-filtres perméables à l'hydroxyde de fer colloïdal.



Le dissolvant est évaporé à l'air libre. En général, une seule application de collodion donne des ultrafiltres susceptibles d'arrêter l'hémoglobine, les protides du sérum, l'oxyde de fer colloïdal.

La solution à ultrafiltrer est disposée autour de la bougie ultrafiltre et le liquide intermicellaire aspiré par le vide produit dans la fiole de Kitasato; il est recueilli dans un petit tube à essai disposé verticalement dans cette fiole.

EXPERIENCES AVEC LE FER. — Nous avons effectué deux groupes d'expériences : les unes en milieu acide, les autres en milieu alcalin.

1) *En milieu acide.* — Nous employons une quantité de baryte juste suffisante pour libérer presque tout l'hydroxyde du nitrate ferrique, en neutralisant l'anion de ce sel. Nous avons employé :

Nitrate de fer à 22,4 p. 100	20 cm ³
— Glucose à 10 p. 100	10 cm ³
Baryte N	33 cm ³
H ² O Q.S.	100 cm ³

(Pour neutraliser la totalité de l'anion NO^3 , il faut 34 cm^3 de baryte N).

Le liquide obtenu par ultrafiltration est acide, il ne contient pas de fer peptisé, la coagulation de l'hydroxyde ferrique formé n'ayant pas encore été provoquée; mais il contient son hydroxyde à l'état colloïdal, car la majeure partie du fer reste adhérente à la bougie membrane, et peut être remis en pseudo-solution dans de l'eau distillée. L'ultrafiltrat renferme très peu de fer et la même concentration en glucose qu'avant l'ultrafiltration. Il s'est donc formé un hydroxyde de fer colloïdal, séparable par ultrafiltration, qui, en milieu acide, ne retient pas de glucose.

2) *En milieu alcalin.* — Nous avons utilisé des pseudo-solutions d'hydroxyde ferrique peptisé obtenues de la façon suivante :

Solution du sucre ou du polyol à 10 p. 100 ..	20 cm^3
Nitrate de fer à 448 gr. p. 100	10 cm^3
Baryte 1,2 N	Q.S. 100 cm^3

Selon le sucre ou le polyol, nous avons eu redissolution partielle ou totale du précipité. Dans les cas de redissolution partielle, le précipité non redissous est éliminé par filtration et l'expérience poursuivie sur le filtrat contenant du fer peptisé. Nous n'avons jamais pu retenir la totalité du fer sur l'ultrafiltre accompagnée de la majeure partie du glucide, les quantités de ce dernier retenues par la membrane en collodion, tout en étant assez faibles, sont cependant suffisamment nettes, tout au moins dans certains cas, pour pouvoir affirmer la réalité du fait.

Dans l'expérience avec le dulcitol, nous avons dosé le fer dans le liquide étudié avant et après ultrafiltration.

Pour effectuer ce dosage, 10 cm^3 de ce liquide sont acidifiés par l'acide sulfurique à 20 p. 100 et additionnés de 5 cm^3 d'iode de potassium à 20 p. 100. L'iode déplacé par les sels ferriques de l'iodure de potassium est titré à l'hyposulfite N/10. Le rapport entre les quantités d'hyposulfite nécessaires pour décolorer l'iode libéré dans les deux solutions nous a montré que l'ultrafiltre retenait 33 p. 100 du fer dans cette expérience.

Les résultats obtenus avec les différents glucides étudiés sont rassemblés dans ce tableau :

Glucide utilisé	Concentration initiale avant ultrafiltration		Concentration dans l'ultrafiltrat	Glucide retenu p. 100
Mannitol	1116	mg. dans 100 cm ³	900 mg. dans 100 cm ³	19,3
id.	1060	mg. —	1008 mg. —	4,1
Glucose	2000	mg. —	1210 mg. —	30,9
id.	1462	mg. —	1230 mg. —	15,8
Saccharose	897,5	mg. —	808 mg. —	9,97
Dulcitol	772	mg. —	762 mg. —	1,4

La quantité de sucre ou de polyol retenue par l'ultra-filtre avec les micelles de l'hydroxyde ferrique est plus ou moins importante. Si, pour un même sucre ou polyol, nous n'avons pas de résultats quantitativement comparables, il n'en reste pas moins que, qualitativement, ce phénomène se retrouve dans toutes ces différentes expériences.

EXPERIENCES AVEC LE NICKEL. — La solution ultrafiltrée a été préparée ainsi. Nous mélangeons dans l'ordre :

Solution de glucose ou de mannitol à 10 p. 100 20 cm³

Solution d'acétate de nickel à 13 gr.,82 p. 100 20 cm³

Baryte 1,2 N Q.S. 100 cm³

La plus grande partie de l'hydroxyde de nickel peptise, nous filtrons pour séparer le précipité non redissous et soumettons le liquide obtenu à l'ultrafiltration.

Dans le cas du mannitol, la solution qui renfermait 1150 mg. de mannitol dans 100 cm³ avant ultrafiltration, en contient 1110 mg, après cette opération. La quantité retenue est donc infime. D'ailleurs, l'ultrafiltrat est sensiblement aussi coloré que la solution avant ultrafiltration.

L'expérience avec le glucose n'a pas donné de meilleurs résultats, la concentration en glucose n'a pas été modifiée par ultrafiltration (1490 mg. dans 100 cm³ dans le liquide à ultrafiltrer contre 1.500 mg. dans 100 cm³ dans l'ultrafiltrat).

EXPERIENCES AVEC LE CUIVRE. — Nous avons employé exclusivement le mannitol, le glucose réduisant très rapidement en milieu alcalin les sels cuivriques et étant impossible à utiliser dans ces expériences de longue durée. Le cuivre est dosé avant et après ultrafiltration par la méthode Lehmann, dans les mêmes conditions exactement que pour le dosage du

cuivre total de la liqueur de Fehling : addition à 10 cm³ de liquide à analyser de 7 cm³ 5 d'acide sulfurique à 20 p.100 en volume et 1 cm³ d'iodure de potassium à 20 p. 100, puis de 5 cm³ de sulfocyanure de potassium à 20 p. 100.

L'iode libéré est titré par l'hyposulfite N/10 en présence d'empois d'amidon.

Le rapport des quantités d'hyposulfite utilisées permet de connaître le pourcentage du cuivre retenu par l'ultrafiltre.

Nous avons ultrafiltré une solution préparée comme suit :

Mannitol à 10 p. 100	20 cm ³
Nitrate de cuivre à 16 gr.,4 p. 100	20 cm ³
Baryte 1,2 N Q.S.	100 cm ³

Nous mélangeons dans l'ordre et filtrons.

Dans une première expérience, l'ultrafiltre a retenu 30 p. 100 du cuivre et 13,3 p. 100 du mannitol; dans une seconde expérience, 35 p. 100 du cuivre et 11,4 p. 100 du mannitol ont été retenus par l'ultrafiltre.

Concentration en mannitol avant ultrafiltration (en mg. ds 100 cm ³)	Concentration en mannitol dans l'ultrafiltrat (en mg. ds 100 cm ³)	Mannitol retenu p. 100	Cuivre retenu p. 100
750	650	13,3	30
775	686,8	11,4	35

ESSAIS DE FLOCCULATION DE L'HYDROXYDE METALLIQUE PEPTISE. — Nous avons vu précédemment que l'acidification d'une solution alcaline renfermant un hydroxyde peptisé ou même sa neutralisation partielle, suffisaient pour provoquer la coagulation de cet hydroxyde. Nous avons cherché à mettre en évidence des phénomènes semblables en ajoutant un sel neutre soluble en grande quantité. Nous avons pu ainsi provoquer la floculation de l'hydroxyde peptisé.

1) EXPÉRIENCES AVEC LE FER. — Ici, nous avons employé comme alcali la soude. Nos expériences ont porté sur le glucose et sur le mannitol.

a) *Avec le glucose.* — Nous avons fait deux expériences avec des quantités différentes de soude.

Première expérience. — Nous mélangeons :

Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Nitrate ferrique à 22 gr.,4 p. 100	5 cm ³
Soude normale	18 cm ³
H ² O Q.S. p.	50 cm ³

L'hydroxyde ferrique précipité se redissout, mais en ajoutant 4 gr. de sulfate de soude anhydre (provoquant une moindre dilution de la solution que le même sel hydraté) et en laissant reposer à la glacière, tout l'hydroxyde ferrique floccule. Au bout d'une heure, presque tout le fer peptisé est à nouveau précipité. Le filtrat ne renferme que des traces de fer, l'hydroxyde ferrique flocculé a retenu sur le précipité 40,10 p. 100 du glucose mis en œuvre.

Deuxième expérience. — En opérant dans les mêmes conditions, mais avec une plus forte quantité de soude, 40 cm³ au lieu de 18, la floculation du peptisat par le sulfate de soude a été plus lente. Nous abandonnons le liquide à la glacière et après filtration, constatons que tout l'hydroxyde ferrique a pu être précipité à nouveau en retenant 26 p. 100 du glucose mis en œuvre.

b) *Avec le mannitol.* — Nous avons mélangé :

Mannitol à 10 p. 100	10 cm ³
Nitrate de fer à 22 gr.,4 p. 100	10 cm ³
Soude normale Q.S.	100 cm ³

Tout l'hydroxyde ferrique précipité peptise, la pseudo-solution est saturée de sulfate de soude, l'hydroxyde ferrique floccule très lentement (48 heures à la glacière). Au bout de ce temps, la majeure partie du fer est précipitée en retenant 27 p. 100 du mannitol.

EXPERIENCE AVEC LE NICKEL. — Nous mélangeons dans l'ordre :

Mannitol à 10 p. 100	20 cm ³
Nitrate de nickel à 16 gr.,1 p. 100	10 cm ³
Soude normale Q. S.	50 cm ³

Tout le nickel reste en pseudo-solution et floccule par addition à cette pseudo-solution de 8 gr. de sulfate de soude. Après repos d'une heure pour permettre la sédimentation du préci-

pité, le filtrat est sensiblement incolore, le précipité d'hydroxyde de nickel floclulé a retenu 15 p. 100 du mannitol.

EXPERIENCE AVEC LE CUIVRE. — Nous employons :

Mannitol à 10 p. 100 5 cm³

Nitrate de cuivre à 16 gr.,4 p. 100 5 cm³

Soude N Q.S. 50 cm³

Tout le cuivre précipité se redissout. La pseudo-solution obtenue n'a pu être floclulée ni par le chlorure de sodium, en quantité nécessaire pour saturer ce liquide, ni par le sulfate de sodium; avec les nitrates de calcium et baryum, il y a eu déplacement de la chaux et de la baryte par la soude et formation de précipités retenant la plus grande partie du cuivre et du mannitol. Mais ces expériences ne sont pas comparables à celles réalisées avec le fer et le nickel, car l'introduction d'une base alcalino-terreuse peut suffire à précipiter le mannitol en présence de cuivre.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) Dans le cas des sels cuivriques et des sels ferriques, nous avons pu constater qu'en ultrafiltrant les sols obtenus en milieu alcalin avec des sucres ou des polyols, une partie de ces corps restait sur l'ultrafiltre, démontrant ainsi que dans ces pseudo-solutions, les sucres ou les polyols étaient liés aux micelles-colloïdales.

2) Dans les cas de sels de fer et de nickel, l'addition d'un sel neutre (sulfate de soude) à une pseudo-solution renfermant un hydroxyde métallique peptisé provoque la flocculation de ce dernier; ici encore, ce colloïde retient du sucre ou du polyol adsorbé sur ces micelles, car cet hydroxyde floclulé retient le sucre ou le polyol dans le précipité formé.

Ces expériences nous semblent établir nettement l'intervention de phénomènes colloïdaux dans la précipitation des glucides et polyols par les sels métalliques en milieu alcalin.

Cette notion colloïdale des complexes formés n'exclut pas la possibilité de la formation de véritables sels barytiques ou sodiques des complexes métallo-glucidiques obtenus, au même titre que la formation d'albuminates alcalins.

CHAPITRE IX

ETUDE DE L'ENTRAINEMENT DU GLUCOSE ET DU MANNITOL PAR L'HYDROXYDE DE FER COLLOIDAL

L'hydroxyde ferrique présente un pouvoir d'adsorption important vis-à-vis de nombreux composés chimiques. D'une façon générale, en précipitant cet hydroxyde ferrique à partir d'un sel ferrique, par un alcali, dans un milieu complexe, le précipité formé retient une certaine quantité des corps dissous dans ce milieu.

C'est ainsi que l'hydrate ferrique est susceptible d'entraîner les chromates, les phosphates, la chaux et la magnésie (TOPORESCU) (28) les oxydes de cuivre et de nickel (TOPORESCU) (29) l'andride arsénieux (BOUTARIC) (4). Sous la forme colloïdale, il donne par adsorption des complexes à point de coagulation caractéristique avec différents colloïdes⁽¹⁾, un colloïde pouvant être caractérisé par sa sensibilité à la coagulation par un sol d'hydroxyde ferrique. Cette propriété a été utilisée pour flocculer l'amidon (V. HENRI) (18), le glycogène (LANDWEHR selon E. BOURQUELOT) (3) (GATIN-GRUZEWSKA) (5) les protides sanguins (WUSCHENDORF). FREUNDLICH et LINDBAU (14) ont étudié les complexes colloïdaux formés par certains protides avec un

(1) Un historique de cette question accompagné de références bibliographiques, a été publié par G. LUNDE et K. WULFERT (19). Fallung von Eiweißkörpern mit Eisenhydroxydsol. *Biochem Zeitsch.* 1930, 219 p. 171).

sol d'hydroxyde ferrique. Certains, comme la gélatine et la trypsine, coagulent par simple mise en contact avec le sol d'hydroxyde ferrique. D'autres sont sensibilisés : ovalbumine, serum-globuline. Enfin d'autres protides sont protégés de la coagulation, l'oxyde ferrique colloïdal jouant dans ce cas le rôle d'un colloïde protecteur vis-à-vis de l'hémoglobine et de la globine.

Les propriétés adsorbantes de l'hydroxyde ferrique sont donc très étendues. Nous avons recherché si elles pouvaient s'appliquer aux polyols et aux sucres réducteurs; mais ce qui différencie nettement ces adsorptions des phénomènes de précipitation étudiés au cours de ce travail, c'est que la précipitation exige pour se produire un fort excès d'alcali de façon à ce que le milieu soit fortement alcalin. Nous ne pensons donc pas que l'on puisse assimiler cette précipitation à une simple adsorption et nous estimons que l'hypothèse de la formation de sels barytiques d'un complexe métalloglucidique analogue aux émétiques, mais beaucoup moins stable, rend mieux compte des phénomènes observés. Quoi qu'il en soit, nous avons étudié l'entraînement du glucose et du mannitol lors de la floculation d'un sol d'hydroxyde ferrique.

PREPARATION DE L'HYDROXYDE DE FER COLLOÏDAL.

— Nous avons utilisé la technique de MM. FABRE et PÉNAU (8). Nous sommes partis de 100 cm³ de chlorure ferrique à 30 degrés Bé que nous avons additionné par petites quantités de 50 gr. de carbonate acide de potassium, puis ensuite, d'une solution saturée de ce sel jusqu'à ce que le précipité formé ne se redissolve que lentement par agitation.

Le sol obtenu est alors soumis à la dialyse sur une membrane de parchemin durant 15 jours. Nous avons suivi la marche de cette dialyse en dosant les chlorures dans l'eau fréquemment renouvelée, baignant le dialyseur. Nous avons obtenu un sol contenant 2 gr.,165 p. 100 de fer (métal) et 0 gr.,22 p. 100 d'ion chlore; en supposant que le chlore restant est à l'état de chlorure ferrique, 4,9 p. 100 du fer total seraient ainsi combinés au chlore. Quoi qu'il en soit, ce chlorure ferrique restant est profondément ionisé le pH de ce sol étant de 3,05.

ESSAIS DE FLOCCULATION DU SOL FERRIQUE EN DIFFÉRENTS MILIEUX. — Nous avons floculé ce sol par addition d'un sel neutre et de solutions alcalines en présence de glucose ou de mannitol. Dans ces différentes expériences, nous

avons utilisé un volume de sol ferrique équivalent équimoléculairement par son fer à une solution de glucose à 10 p. 100, de façon à opérer dans des rapports de concentration des réactifs identiques à ceux utilisés tout au long de ce travail.

1) *Floculation par un sel neutre.* — Nous mélangeons dans l'ordre :

Glucose ou mannitol à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7,1 cm ³
Eau distillée Q.S.	50 cm ³

Il ne se produit pas de précipité. Nous ajoutons alors 4 gr. de sulfate de soude anhydre, l'hydroxyde ferrique flocule; en filtrant au bout de dix minutes, le filtrat renferme des traces de fer, son pH est de 3,34, donc sensiblement identique à celui du sol ferrique. Mais aussi bien avec le mannitol qu'avec le glucose, l'hydroxyde floculé en milieu acide ne retient pas de ces deux corps. Le sol ferrique n'adsorbe donc pas le glucose ou le mannitol en milieu acide.

2) *Floculation par un alcali.* — Nous avons utilisé comme solutions alcalines celles de baryte et de soude.

A) EXPERIENCES AVEC LA BARYTE. — Nous avons étudié successivement les influences de l'ordre d'addition des réactifs et de la concentration en baryte sur l'entraînement du glucose.

a) *Influence de l'ordre d'addition des réactifs.* — Nous employons les proportions suivantes de réactifs :

Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7 cm ³ 15
Baryte normale	10 cm ³
Eau distillée Q.S.	50 cm ³

Nous étudions alors les trois modes d'affusion suivants :

1) Ajouter en dernier lieu le sol ferrique dans le mélange glucose-baryte.

2) Introduire en dernier lieu la baryte dans le mélange glucose + sol ferrique.

3) Enfin, ajouter en dernier lieu le glucose dans le mélange baryte + sol ferrique.

Le liquide est filtré, après agitation de 2 minutes, de façon à permettre la floculation de l'hydroxyde ferrique. Nous avons pu

ainsi constater que, quelque soit le mode opératoire utilisé, l'entraînement obtenu est environ de 24 p. 100.

b) *Expérience avec le mannitol.* — Nous avons vérifié que la floculation de l'hydrate ferrique colloïdal en milieu alcalin pouvait entraîner du mannitol. Nous avons opéré dans les mêmes conditions que pour le glucose. Nous mélangeons dans l'ordre :

Mannitol à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7 cm ³ 1
Baryte normale	10 cm ³
Eau distillée Q.S.	50 cm ³

Dans ces conditions, il s'est formé un précipité retenant 25,1 p. 100 du mannitol.

c) *Influence de la concentration en baryte sur l'entraînement du glucose par le fer colloïdal.* — De même qu'avec un sel cristalloïdal de fer l'entraînement dans notre expérience croît avec la concentration en baryte, montrant ainsi que la fixation du glucose par l'hydroxyde ferrique en milieu alcalin est fonction de la concentration en baryte, soit par suite de la formation d'un complexe métallo-glucido-barytique chimiquement défini, soit par suite d'une adsorption du glucose par les micelles d'hydroxyde ferrique, adsorption croissant avec l'alcalinité du milieu.

Dans cette expérience, nous utilisons :

Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7 cm ³ 1
Baryte à titre variable Q.S.	50 cm ³

L'entraînement croît avec la concentration en baryte, puis atteint sensiblement un palier.

Au cours de cette expérience, avec de fortes concentrations en baryte, nous retrouvons à nouveau le phénomène, décrit dans les chapitres antérieurs, sous le nom de peptisation, mais beaucoup moins accentué qu'avec les cristalloïdes correspondants (nitrate et acétate ferrique).

Voici nos résultats :

Baryte utilisée (exprimée en cm ³ de baryte N)	Entraînement p. 100
5	16,9
10	24,4
15	27,1
24	37,5
54,7	51,2
74,2	53,3

B) EXPERIENCES AVEC LA SOUDE. — De même que la baryte, la soude floccule le sol d'hydroxyde ferrique. Il se fait un précipité retenant du glucose; ce dernier semble bien fixé par les micelles colloïdales en milieu alcalin.

Nous avons réalisé l'une de ces précipitations dans les conditions suivantes :

Glucose à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7 cm ³ 1
Soude normale	0 cm ³ 5
Eau Q.S.	50 cm ³

Le précipité formé a retenu dans ces conditions 13,9 p. 100 du glucose.

En élevant la dose de soude normale à 10 cm³, les autres réactifs restant dans les mêmes proportions, nous observons tout d'abord une floculation de l'hydroxyde ferrique colloïdal, puis, le précipité formé se redissout lorsque la concentration en soude devient plus élevée. En employant 10 cm³ de soude normale, tout le précipité formé se peptise au bout de quelques minutes. Nous avons pu vérifier que ce phénomène de redissolution du précipité était bien une peptisation en mettant en évidence, de la façon suivante, le caractère colloïdal de la liqueur obtenue.

Cette dernière, fortement colorée, est divisée en deux parties.

a) 25 cm³ sont additionnée de 3 gr. de sulfate de soude anhydre, l'hydroxyde ferrique peptisé floccule à nouveau, le filtrat est sensiblement incolore et ne renferme que des traces de fer. Le complexe colloïdal formé, flocculé de sa pseudo-solution, retient 20,5 p. 100 du glucose.

b) Les 25 autres cm³ sont ultrafiltrés sur une bougie supportant une membrane en collodion, l'ultrafiltrat passe incolore, les micelles d'hydroxyde ferrique retenues par l'ultrafiltre retiennent 21 p. 100 du glucose.

Ainsi donc, aussi bien en flocculant la pseudo-solution qu'en l'ultrafiltrant, nous pouvons constater qu'il s'est formé un complexe hydroxyde ferrique-glucose-soude de nature colloïdale. Ces expériences nous démontrent nettement le caractère colloïdal du phénomène de redissolution du précipité dans un excès de solution sucrée alcaline, et d'autre part, démontrent également que dans ces pseudo-solutions alcalines, le glucose est bien fixé aux micelles d'hydroxyde ferrique.

Nous avons complété cette expérience avec le glucose par deux autres expériences aussi démonstratives réalisées dans des conditions identiques avec un autre sucre, le lactose et avec un polyol, le mannitol.

1) *Expérience avec le lactose.* -- Nous mélangeons dans l'ordre :

Lactose à 10 p. 100	5 cm ³
Sol ferrique	7 cm ³ 1
Soude normale	10 cm ³
Eau distillée Q.S.	50 cm ³

Le sol ferrique floccule, puis le précipité formé peptise rapidement dans la solution alcaline.

25 cm³ de cette pseudo-solution sont additionnés de 3 gr. de sulfate de soude anhydre, le complexe colloïdal lactose-hydroxyde ferrique-soude floccule en retenant 12 p. 100 du lactose.

25 cm³ sont ultrafiltrés, le complexe colloïdal reste sur l'ultrafiltre, en retenant 6 p. 100 du lactose.

2) *Expérience avec le mannitol.* — Nous employons les mêmes concentrations en réactifs que dans l'expérience précédente avec le lactose, mais en substituant à la solution de ce biose une solution de mannitol à 10 p. 100.

L'hydroxyde ferrique floccule, puis peptise; en le flocculant à nouveau du pseudo-sol obtenu par le sulfate de soude 14 p. 100 du mannitol sont retenus par le précipité. En ultrafiltrant, ce pseudo-sol l'ultrafiltre permet de séparer 7 p. 100 du mannitol retenu sur cet ultrafiltre par les micelles d'hydroxyde ferrique.

CONCLUSIONS DE CE CHAPITRE

1) En flocculant un sol ferrique par un sel neutre, le précipité formé ne retient pas de sucre ou de polyol en milieu acide.

En milieu alcalin sodique ou barytique, le précipité d'hydroxyde ferrique formé retient du glucose ou du mannitol.

2) L'entraînement ne semble pas influencé par l'ordre d'addition des réactifs; il augmente avec la concentration en baryte.

3) Avec la soude, le flocculat d'hydroxyde ferrique peptise dans un excès d'alcali. Nous avons mis en évidence le caractère colloïdal de ces complexes métallo-glucido-sodiques, analogues aux complexes également colloïdaux métallo-glucido-barytiques étudiés dans le chapitre précédent.

RESUME ET CONCLUSIONS

I. — Nous avons pu généraliser le phénomène d'entraînement du glucose par l'oxyde de cuivre en milieu alcalin, décrit par SALKOWSKI pour le cuivre, à différents autres métaux.

Nous avons mis en évidence l'entraînement du glucose ou du mannitol par les hydroxydes de ces différents métaux, en milieux sodique ou barytique.

Ces entraînements qualitativement comparables sont quantitativement différents, le fer vis-à-vis du glucose et du mannitol, le cadmium vis-à-vis du glucose seulement, possèdent entre autres, une capacité d'entraînement élevée.

II. — Cet entraînement est, pour une grande part, fonction du mode opératoire. Toutes choses égales d'ailleurs, il est d'autant plus important que le mode d'affusion des réactifs permet de précipiter un hydroxyde plus divisé, au sein de la solution contenant le sucre ou le polyol à précipiter. Il croît également avec le nombre et la qualité des affusions de réactifs précipitants.

III. — Dans le cas du fer et du cadmium, la fixation du glucose par le précipité est presque instantanée, l'entraînement n'augmentant que peu ou pas avec la durée de contact.

La dilution du précipité en milieu aqueux, libère beaucoup plus rapidement le glucose à partir d'un précipité d'hydroxyde de cadmium qu'à partir d'une précipité d'hydroxyde ferrique.

IV. — Avec le fer, le nickel et le cadmium, la capacité de fixation aussi bien vis-à-vis du mannitol que du glucose est en raison inverse de l'âge de ce précipité d'hydroxyde, l'évolution de l'hydroxyde de cadmium étant de beaucoup la plus rapide.

V. — L'entraînement est fonction de la concentration des réactifs utilisés.

L'entraînement croît, toutes choses égales d'ailleurs, avec la concentration du sucre ou du polyol; puis, à partir d'une certaine concentration, la quantité fixée ne varie plus. A ce point de vue, la capacité de fixation du fer aussi bien vis-à-vis du glucose que du mannitol est de beaucoup plus élevée que celles du nickel, du cadmium et du cuivre.

L'entraînement croît également avec la concentration de la solution de sel métallique utilisée.

En faisant varier la concentration de la solution barytique, nous observons des phénomènes divergents :

Dans le cas du fer, l'entraînement croît avec la concentration en baryte et atteint un maximum fixe.

Dans le cas du cadmium, cet entraînement croît tout d'abord avec la concentration de la solution barytique, passe par un maximum et diminue ensuite, aussi bien en milieu ammoniacal que non ammoniacal.

Dans le cas du plomb, la courbe est plus irrégulière, passant par deux maxima.

VI. — L'entraînement est fonction de l'anion du sel métallique employé, constant si cet anion est minéral, mais plus élevé avec les acétates qu'avec les autres sels métalliques minéraux.

La capacité de fixation des hydroxydes métalliques précipités des acétates évolue beaucoup moins rapidement avec le temps que celles des mêmes hydroxydes métalliques précipités des nitrates.

VII. — L'hydroxyde ferrique et l'hydroxyde de cadmium sont susceptibles, en milieu barytique, d'entraîner les sucres et les polyols. Les entraînements sensiblement similaires pour les deux hydroxydes vis-à-vis des sucres, sont différents pour les polyols, le fer ayant de beaucoup un pouvoir d'entraînement plus accentué. Il est possible dans certaines conditions de mode opératoire et de concentration des réactifs, d'entraîner la tota-

lité du sucre ou du polyol avec les sels de fer; il en est de même mais en milieu ammoniacal, pour les sucres, avec les sels de cadmium.

VIII. — De même qu'en milieux sodique ou barytique, les sucres sont entraînaibles par les hydroxydes métalliques en milieu ammoniacal; ces différentes réactions sont comparables entre elles.

IX. — Il nous a été impossible de séparer totalement le glucose du mannitol en nous basant sur la différence de leurs pourcentages d'entraînement, soit par le cadmium et la baryte, soit par l'acétate de plomb ammoniacal.

X. — La redissolution de l'hydroxyde précipité dans un excès de solution glucidique alcaline est un phénomène de peptisation, dû à la formation d'un complexe métallo-glucido-alcalin présentant tous les caractères d'un colloïde : floculable par les sels neutres et séparable par ultrafiltration.

XI. — C'est seulement en milieu alcalin que le sol d'hydroxyde de fer colloïdal est susceptible, par floculation, d'entraîner les sucres ou les polyols; cet entraînement est fonction de la quantité d'alcali utilisée; il croît avec cette dernière.

CONCLUSIONS GENERALES. — Il est possible de généraliser à tous les hydroxydes métalliques des métaux lourds la propriété d'entraîner les sucres et les polyols en milieu alcalin; dans certaines conditions des entraînements totaux peuvent être obtenus. Ces entraînements sont d'autant plus importants que l'hydroxyde formé se trouve en milieu alcalin à un état de division plus grand et que le temps séparant la précipitation de cet hydroxyde de sa mise en contact avec le glucide à adsorber, est plus réduit.

Quelque soit la source d'alcali utilisée, les différents entraînements semblent dus aux mêmes causes : formation d'une combinaison métallo-glucido-alcaline, plus ou moins facilement dissociable selon le métal envisagé.

Nous pouvons considérer cette combinaison de deux façons différentes : soit comme un composé chimique défini, analogue aux émétiques, mais plus dissociable, soit encore comme un complexe d'adsorption formé, en milieu alcalin seulement.

Quelque soit la nature de cette combinaison, ce complexe métallo-glucido-alcalin est susceptible de se redissoudre partiellement dans un excès de solution glucidique alcaline en donnant par peptisation une pseudo-solution de ce complexe métallo-glucido-alcalin à l'état colloïdal.

Enfin, en nous plaçant au point de vue pratique, le glucide entraîné peut être intégralement libéré du précipité formé, en éliminant l'élément métallique à l'état de sel insoluble. La solution obtenue contient la totalité du glucide précipité, comme l'indique la détermination de son pouvoir réducteur.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(1) P. AMBERT. — Entraînement des sucres et des polyols par le sulfate de cuivre et la baryte. Contribution à l'étude du carbone indosé dans l'urine normale. *Thèse Fac. Pharm., Paris*, 1929.

(2) E. BOIVIN et D. LOISEAU. — Sur les sucrates de plomb. *C. R. Ac. Sc.*, **60**, 454.

(3) E. BOURQUELOT. — Sur la séparation et le dosage du glycogène dans les tissus. A propos d'une nouvelle méthode proposée par M. Landwehr. *Journ. des conn. médic.*, mars 1884.

(4) A. BOUTARIC et M^{lle} G. PERREAU. — Adsorption de l'anhydride arsénieux par l'hydrate ferrique. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, (8), **8**, 211.

(5) A. CHARRIOU. — Sur l'entraînement de la chaux par les précipités d'oxyde ferrique. *C. R. Ac. Sc.*, 1921, **173**, p. 1360.

(6) A. DOUMANSKY et A. A. CHALISEW. — 1) Die Weinsäure methode zur Herstellung negative geladene sole; 2) Die Kolloide Natur der Fellingschen Losung.

Koll. Zeits, 1929, 47, 121-131.

(7) A. DOUMANSKY. — Sur l'emploi des composés polyhydroxylés dans la synthèse des hydrosols.

1^{er} Mémoire (avec SIMONOVA) p. alcools polyhydroxydés glycérol et mannitol. *J. Russ. Phys. Chim. Soc.*, 1930, **62**, 729-46, d'après *Chem. Abst* 1930, **24**, 3939.

2^e Mémoire (avec ZAPROMETOV), Hydrosols d'oxyde de cobalt et de nickel obtenus en présence de tartrate de sodium et de mannitol. Ibid. 1930, **62**, 747-62, d'après *Chem. Abst.* 1930, **24**, 4977.

4^e Mémoire (avec KRAPIWINE). Formation du sol de l'hydroxyde ferrique en présence des sucres. Ibid. 1930, **62**, 1713-1721, d'après *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1931, **50**, 727.

6^e Mémoire (avec GRAUSKY). Hydrophilie des sols d'hydroxyde ferrique obtenus en présence du mannitol. Ibid. 1930, **62** 1879-1882, d'après *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1931, **50**, 727.

(8) R. FABRE et H. PÉNAU. — Sur un procédé de dialyse rapide et son application à la préparation de l'oxyde de fer dialysé, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1926 (8), **3**, 100.

(9) FAVRE. — Recherches sur la mannite et l'acide lactique. *Ann. Ch. et Phys.* (3) **11**, 71.

(10) P. FLEURY et L. BOUTOT. — Etude du procédé de Lehmann modifié pour le dosage du glucose. Adaptation aux petites quantités de sucres réducteurs, *Journ. de Pharm. et de Chim.* 1922 (7) **26**, 209.

(11) P. FLEURY et J. MARQUE. — Etude de l'action de l'iodomercurate de potassium en milieu alcalin sur les polyols et les corps voisins, applications analytiques. *Journ. de Pharm. et de Chim.* 1929, **10**, 241-292.

(12) P. FLEURY et P. AMBERT. — Etude de la précipitation des sucres et des polyols à l'état de complexe cupro-barytique. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1930 (4) **47**, p. 420.

(13) P. FLEURY et P. AMBERT. — Etude de la précipitation du glucose par le sulfate de cuivre et la baryte. Généralisation aux sucres et aux polyols. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1930, (8) **12**, 289.

(14) H. FREUNDLICH et P. LINDBAU. — Über die Einwirkung von Eiweissstoffen auf Eisenhydroxydsol. *Biochem Zeit*, 1929, **208**, 91

(15) GATIN-GRUZEWSKA. — Influence de l'état de pureté du glycogène sur sa précipitabilité par l'hydrate de fer colloïdal. *C. R. Soc. biol.*, 1906, **55**, 698.

(16) GUIGNET. — Combinaisons de l'oxyde de cuivre avec les matières amylacées, les sucres et les mannites. Nouveaux réactifs pour l'analyse immédiate. *C. R. Ac. Sc.*, 1889, **109**, 528.

(17) GRIMAU. — Sur quelques composés colloïdaux dérivés de l'hydrate ferrique. *B. Soc. Ph.*, 1884, **42**, 206.

(18) V. HENRI, LALOU, MAYER et STUDEL. — Sur la précipitation des colloïdes simples par les électrolytes. *C. R. Soc. biol.* 1903, **55**, 1666.

(19) G. LUNDE und K. WULFERT. — Fallung von Eiweiskörpern mit Eisenhydroxydsol. *Biochem Zeits*, 1930, **219**, 171.

(20) L. MAQUENNE. — Les sucres et leurs principaux dérivés Paris, 1900.

(21) R. W. MARMÉ. — Sur l'existence de l'inosite dans un certain nombre de végétaux. *Bull. Soc. Chim.*, 1864, p. 388.

(22) G. MEILLÈRE. — Isolement des hydrates de carbone et des glucosides par précipitation au moyen des sels métalliques. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1907, (5), **26**, 300.

(23) G. MEILLÈRE et P. FLEURY. — Recherche de l'inosite dans les complexes organiques. *Journ. de Pharm. et de Chim.*, 1910, **1**, 348.

(24) J. NEEDHAM. — Scillitol in Selachian ontogeny. *Biochem Jnal*, 1929, **23**, 319-323.

(25) SALKOWSKI. — Über die Verbindungen des Traubenzuckers mit Kupferoxydhydrate. *Zeitschr für physiol. chem.*, 1879, **3**, 79-97.

(26) SEN. — Zur theorie der peptisation von metallhydroxyden in gegenwart von nichtelektrolyten. *Kolloid. Zeits.*, 1927, **43**, 17-21.

(27) D. B. TOLLENS et L. BOURGEOIS. — Les hydrates de carbone. Paris, 1896.

(28) TOPORESCU. — Sur l'entraînement de la chaux et de la magnésie par les précipités d'oxyde ferrique. *C. R. Ac. Sc.*, 1926, **170**, 1251.

(29) M. TOPORESCU. — Sur l'entraînement de l'oxyde de cuivre et de l'oxyde de nickel par les précipités d'oxyde ferrique. *C. R. Ac. Sc.*, 1920, **171**, 303.

(30) H. WINTER. — Einiges über Lavulose. *Liebigs. Ann. f. Chem.*, **244**, 295.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE I. — <i>Extension aux différents hydroxydes des métaux lourds de la capacité d'entraînement du glucose et du mannitol en milieu alcalin..</i>	11
CHAPITRE II. — <i>Etude des modalités de l'entraînement du glucose et du mannitol par les hydroxydes métalliques en milieu barytique</i>	23
I) <i>Influence du mode opératoire</i>	23
II) <i>Influence du temps sur l'entraînement</i>	26
CHAPITRE III. — <i>Influence des variations de la concentration des solutions sur l'entraînement par la baryte</i>	34
A) <i>Influence de la concentration du glucide sur sa fixation</i>	34
B) <i>Influence de la concentration du nitrate métallique sur l'entraînement du glucose et du mannitol</i>	41
C) <i>Influence de la concentration en baryte sur l'entraînement du glucose</i>	42
CHAPITRE IV. — <i>Influence du radical acide du sel métallique utilisé sur l'entraînement par la baryte.</i>	50
CHAPITRE V. — <i>Extension à différents glucides et polyols de l'entraînement par l'hydroxyde de fer et l'hydroxyde de cadmium en milieu barytique</i>	56
I) <i>Groupe des monoses</i>	57
II) <i>Groupe des bioses</i>	62
III) <i>Groupe des polyoses</i>	64
IV) <i>Groupe des glucosides</i>	64
V) <i>Groupe des polyols</i>	64

CHAPITRE VI — <i>Etude de l'entraînement des glucides par les hydroxydes métalliques en milieu ammoniacal</i>	68
CHAPITRE VII — <i>Essais de séparation du glucose et du mannitol basés sur les divergences de leurs modalités d'entraînement</i>	78
CHAPITRE VIII. — <i>Recherches sur la nature colloïdale du complexe métalloglucidique</i>	81
CHAPITRE IX — <i>Etude de l'entraînement du glucose et du mannitol par l'hydroxyde de fer colloïdal.</i> ..	90
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	97
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	100

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
HERISSEY

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
PAUL GUERIN

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY

